UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

Ausgegeben am 1. Juli 1950

BAND 117 MAI 1950 HEFT 2

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

Bischoff, F. (Graz), G. F. Hüttigs, kolloidchemisches Werk — Zu seinem 60. Geburtstag am 13. Mai (mit 1 Abb.) 73

Walther, H. (Leipzig), Zur Analyse dielektrischer Dispersionskurven bituminöser Stoffe (mit 29 Abb.) 75

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

Deuel, H. u. W. Eggenberger, Über die Bildung von Pektingelen auf kaltem Wege 97

Aus dem Staatlichen Institut für Textilchemie in Badenweiler

Zahn, H. (Heidelberg), Zur Superkontraktion von Keratinfasern. I. Die Schrumpfung von Roßhaaren in Natronlauge. II. Die Kontraktion alkalisch vorbehandelter Roßhaare (mit 3 Abb.) 102

Aus dem chemischen Institut der Universität Münster / Westfalen

Specker, H., Plastisch-elastisches Verhalten des glasigen Selens (mit 2 Abb.) 108

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn und dem Hygienischen Institut der Universität Göttingen

Antweiler, H. J. u. H. Engelhard, Die Vortäuschung von Unterfraktionen bei der quantitativen Elektrophorese durch elektroosmotische Störungen (mit 1 Abb.) 110

Wissenschaftliche u. technische Sammelberichte

Leichter, H. (Clausthal-Zellerfeld), Zur Phänomenologie der Kryolyse 111

Bücherbesprechungen 116

Referate:

I. Grenzschichtforschung 117

II. Film- und Fadenforschung 118

III. Kolloidforschung 119

IV. Methoden, Apparate, Analyse 121

VI. Biochemie und Medizin 122

VII. Technische Kolloidforschung 124

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, DARMSTADT

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Altenburg, K. (Leipzig), Zur molekular-kinetischen Auffassung der Flüssigkeiten.

Brintzinger, H. und H. Wolff (Heidenheim/Brenz), Untersuchungen über die Erhöhung der Wasser- und Kochbeständigkeit von Kasein- und anderen Eiweißfasern.

—, Quellen und Lösen von Kasein

Gruner, E. und R. E. Vogel (Clausthal-Zellerfeld), Das Quellungsverhalten von Kalzium- und Natrium-Bentonit und seine Deutung.

King N. (Malmö), Die physikalische Struktur der Milch und der Milchprodukte.

Manegold, E. (Höxter), Schaum.

—, Freie und erzwungene Schwebungen.

Metzger, G. und F. Sauerwald (Halle), Beobachtungen über die mechanischen Eigenschaften von Perlon.

Pupke, H. (Greifswald), Bemerkungen zu den Grundgleichungen der mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupfer-Kunstseide-Streckspinnverfahrens.

Rögener, H. (Erlangen). Zur Messung der Diffusion in Flüssigkeiten nach einem Interferenzverfahren

Schwaben, R. und H. Umstätter (Berlin), Strukturmechanik rheonomer Systeme XVI: Zur rheologischen Theorie der Lagerreibung.

Stauff, J. (Frankfurt/Main-Höchst), Beiträge zur Thermodynamik kolloider Systeme.

Thiele, H. und H. Micke (Kiel), Über Ionotropie (Einfluß der Mizellen).

Tschapek, M. und R. E. Ruhstaller (Buenos Aires), Eine Mikroküvette zur Messung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit des Sols.

Wolf, F. und F. Sauerwald (Halle), Oberflächenspannungsmessungen: Über Versuche an der Blasendruckmethode im Falle schlechter Benetzung.

Wunderly, Ch. (Zürich), Über lipophyle Eigenschaften der Serumproteine (Modellversuche zur biologischen Elution).

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.
Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. **Abbildungen** können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen. **Wissenschaftliche Kurzberichte,** die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.
Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, Wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte sind an Herrn **Prof. Dr. F. Horst Müller, (16) Weilburg/Lahn, Limburgerstr. 12,** Bücherbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen, sind an Herrn **Prof. Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen** einzusenden. Patentberichte sind zu senden an Herrn **Prof. Dr. Jos. Reitstötter, (1) Berlin-Nikolassee, Krottnauerstraße 82.**

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 25,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg Speyerstraße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

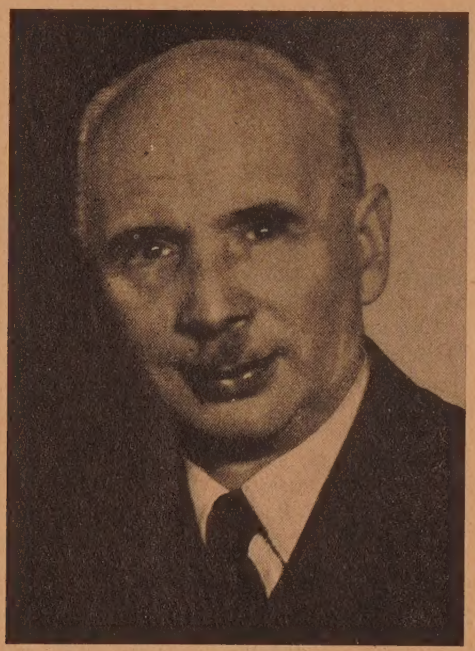
Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697 oder Hessische Bank Darmstadt

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt — Lizenz Nr. US-W-2040
Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Professor Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24,—. Printed in Germany

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**
Band 117 Mai 1950 Heft 2

Als Freund Wo. Ostwalds, des langjährigen Herausgebers und Schöpfers der Kolloid-Zeitschrift in ihrer heutigen Bedeutung, und als Mitglied des 1943 noch von Ostwald aufgestellten Beirates der Zeitschrift steht die Persönlichkeit G. F. Hüttigs in einem so engen Verhältnis zur Kolloid-Zeitschrift, daß wir es nicht versäumen möchten, auch an dieser Stelle mit den folgenden Ausführungen seiner zu gedenken. *Die Herausgeber*



G.F.Hüttigs kolloidchemisches Werk - Zu seinem 60. Geburtstag am 13. Mai

Von Friedrich Bischoff (Graz)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 2. April 1950)

Die in ihrer überwältigenden Mehrzahl anorganisch-chemischen Arbeiten von Gustav F. Hüttig und seiner Schule lassen den etwas abseits stehenden Fachkollegen leicht übersehen, daß Hüttigs Bedeutung als Kolloidchemiker jener als Anorganiker in keiner Weise nachsteht.

Seine umfassenden Arbeiten über die „Zwischenzustände", wie er sie meint, übermitteln uns nicht nur wertvolles experimentelles Material von ungeheurem Ausmaß, sondern bieten auch die Möglichkeit, mit der von ihm gegebenen Anschauung die Mannigfaltigkeit der anorganischen Stoffe zu begreifen.

So wie die Hydrate der Kieselsäure, Tonerde u. a. m. seit ehedem als kolloide Systeme der Kolloidwissenschaft angehören, so ist dies mit der Frage z. B. ihrer Alterung. Die Entwässerung wird über verschiedene mehr oder weniger langlebige Zwischenzustände dem an freier Energie ärmsten, dem endgültig stabilen Zustand (z. B. Korund-Wasser) in steter Wandlung zuschreiten. So wurde die Kolloidchemie ebenso die Lehre von denjenigen Übergangszuständen, welche zwischen den kompakten Kristallen und der molekulardispersen Verteilung, wie auch von denjenigen Übergangszuständen, welche zwischen den gesunden fehlerfreien Kristallen und dem amorphen Zustand einschließlich liegen.

Gustav F. Hüttig ist gebürtiger Prager und begann seine wissenschaftliche Laufbahn eigentlich als Organiker mit seiner bei Ludwig Storch durchgeführten Dissertation „Physikalisch-chemische Untersuchungen der Oxy- und Dioxyanthrachinone". Die Promotion fand im Jahre 1913 in Prag statt.

An diesem Meilenstein seiner Entwicklung sei seiner in den gleichen Tagen erfolgten Verehelichung mit Dr. Gertrud Scharffe gedacht, die ihm seit jenen Tagen, als die „Wanderjahre" mit einer kleinen Weltreise durch das Mittelländische Meer und nach England begannen, als sorgende Gattin treu zur Seite steht. Zunächst arbeitete Hüttig seit 1913 ein Jahr an der Universität Leipzig bei A. Hantzsch auf dem Gebiet seines Doktorthemas weiter, wobei er sich die dortigen optischen Untersuchungsmethoden zunutze machte.

Entscheidend für seine weitere Entwicklung wurden die Jahre gemeinsamer Arbeit mit Wilhelm Biltz, der ihn im Jahre 1914 als Assistent an die Bergakademie Clausthal aufnahm. Die starke Persönlichkeit seines im wissenschaftlichen Sprachgebrauch einzig zu nennenden Lehrers übte einen großen Einfluß auf ihn aus, und die „Atmosphäre" bei Biltz in Clausthal bringt die Anregung für seine Arbeiten auf komplexchemischem, thermodynamischem, kolloidchemischem und analytischem Gebiete.

Dies sind die Ausgangspunkte für einen weiten, vielverzweigten Weg, bei dem sich aber stets die neuen Fragen aus den vorangehenden eben gelösten Problemen ergaben.

Im Jahre 1920 habilitierte sich Gustav F. Hüttig mit einer Arbeit „Über die gleichzeitige Druck- und Raummessung mit dem Tensi-Eudiometer". Mit dieser von ihm geschaffenen Apparatur wurden wichtige Ergebnisse erhalten, welche stellenweise noch heute die einzigen sind, die in den Tabellenwerken „Landolt-Börnstein" zu finden sind.

Als er im Jahre 1923 als ao. Professor für anorganische und physikalische Chemie an die Universität Jena berufen wird, kann er sich vollkommen frei entfalten und bald darauf im Jahre 1926 wird er ordentlicher Professor und Direktor des Institutes für anorganische und analytische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag.

Von den bei W. Biltz und seiner systematischen Verwandtschaftslehre bevorzugten Salz-Ammoniakaten ausgehend, studiert Hüttig zunächst die Salz-Hydrate. Nach Aufstellung einer Relation zwischen Atomvolumen und maximaler Koordinationszahl führten ihn seine Arbeiten zu den Oxydhydraten und einer Systematik der Wasserbindung, wobei besonders auch die osmotischen Lösungsgesetze auf den festen Zustand übertragen werden. Es ist dann nur ein kleiner Schritt zu den aktiven Oxyden und den aktiven Zuständen. Hier wird auch das Gesetz von den konstanten und multiplen Proportionen als Grenzgesetz erkannt, und seine damit zusammenhängende Lehre von den „vagabundierenden" Gitterbausteinen steht am Anfang der Lehre von der Gitterselbstdiffusion. Die Erkenntnis, daß das Ausmaß der Aktivität eines Stoffes in entscheidender Weise seine katalytische Wirksamkeit bedingt, wird Veranlassung zu vielen katalytisch-chemischen Arbeiten, insbesondere auch zu solchen mit Mischkatalysatoren. Bei diesen Untersuchungen entdeckt Hüttig, daß die Vereinigung zweier starrer Stoffe durch ein reiches Kontinuum von langlebigen sehr individuell charakterisierten „Zwischenzuständen" führt. Er konnte zeigen, daß bei einer chemischen Vereinigung Zustände passiert werden, die „nicht mehr" das Gemenge der Ausgangsstoffe, aber „noch nicht" die chemische Verbindung sind.

Ähnliche Beobachtungen werden gemacht, wenn sich ein fester Stoff unter der Einwirkung von Wärme unter Gasabgabe in einen anderen festen Stoff wandelt. Zu den aktiven Zuständen gehören auch die Pulver, die Pulverpreßlinge und die Sinterkörper der Oxydkeramik und Pulvermetallurgie. Die Herstellung von Stoffen bestimmter insbesondere auch magnetischer Eigenschaften zeigten vor allem auch die technische Bedeutung der wissenschaftlichen Erkenntnisse Hüttigs.

G. F. Hüttig unternahm es, alle die schier unübersehbaren Reaktionsarten nach einer eigenen Systematik zu ordnen, indem er die große Mannigfaltigkeit der Geschehensmöglichkeiten nach Typen zusammenfaßte. Diese erste Zusammenschau, welche sich bestens bewährt hat und eine leichte Orientierung ermöglicht, ist wohl ein Teil des noch von ihm zu erwartenden „Gesamtwerkes über das chemische Geschehen in der unbelebten Natur".

Die in der letzten Zeit besonders studierten Sinterprozesse zeigten, daß das Verhalten von Oxyden im Stadium der Zustandsaffinität dem der Metalle sehr analog ist. Daß bei dieser Forschungsrichtung die Lehre von den Oberflächen und Phasengrenzflächen nicht übergangen werden kann, ist selbstverständlich. So ist z. B. die Hüttigsche Adsorptionstheorie wegen ihrer ausgezeichneten Anpassung an das Experiment von besonderem Wert.

Von den von ihm entdeckten Prinzipien haben eine Reihe unter Bezeichnungen wie „Prinzip des betrogenen Betrügers", „Wei-

chensteller-Effekt", „Erinnerungsvermögen der festen Materie", „Prinzip des schlecht zugeknöpften Rockes", „Saugwirkung durch chemische Affinität" usw. Popularität erlangt.

Die Zahl der von Hüttig veröffentlichten Arbeiten beträgt mehr als 250. Diese Abhandlungen sind in den Fachzeitschriften der ganzen Welt erschienen, so wie er selbst Vorträge in vielen Städten Europas, Amerikas und in Rußland gehalten hat.

Wenn man weiß, wie grausam viele seiner Kollegen im Mai 1945 in Prag ums Leben gekommen sind, dann kann man der Vorsehung danken, daß sie ihm die Kraft gab, durch dieses Inferno heil und ungebrochen zu neuer fruchtbarer Tätigkeit hindurchzukommen. Seit 1946 wirkt er an der Technischen Hochschule Graz als Direktor der Institute für anorganische und physikalische Chemie.

Die wissenschaftlichen Leistungen Hüttigs haben im Laufe der vergangenen Jahre wiederholt besondere Würdigungen erfahren. Im Jahre 1936 erhielt er auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in München die Liebig-Denkmünze und im Jahre 1937 wurde er zum ordentlichen Mitglied der Akademie deutscher Naturforscher in Halle a. d. Saale ernannt. Ferner wurde Hüttig im Jahre 1938 Ehrenmitglied des Vereins österreichischer Chemiker. Nach der Ernennung zum korrespondierenden Mitglied im Jahre 1948 ernannte die österreichische Akademie der Wissenschaften Gustav F. Hüttig jüngst zu ihrem wirklichen Mitglied.

Neben seiner großen Aufgabe als Forscher nimmt er seine Pflicht als Lehrer durch sorgfältige Abhaltung seiner bis ins kleinste Detail nach pädagogischen Gesichtspunkten ausgefeilten Vorlesungen wahr. Die begeisterte Jugend weiß, daß er es mit ihrer Ausbildung ernst meint und dankt ihm das mit täglichen Beifallsstürmen.

Diese Aufgaben hindern den Wissenschaftler nicht, der außerdem ein genialer Systematiker der Zeiteinteilung ist, allein und ohne Hilfe von Mitarbeitern dauernd die Literatur zu verfolgen, ohne aber ganz auf ein Privatleben zu verzichten.

Wir, denen es vergönnt war, eine Strecke weit unter seiner Leitung mitzugehen, gratulieren ihm auf das herzlichste und danken ihm im Namen aller für das, was er uns als Chemiker und Mensch geschenkt hat. Wir wünschen nur, daß friedliche Zeiten ihm Ruhe und innere Sammlung bewahren, die er für den reifsten Teil seines Lebenswerkes ersehnt.

Zur Analyse dielektrischer Dispersionskurven bituminöser Stoffe

Von Horst Walther (Leipzig)

Mit 29 Abbildungen

(Eingegangen im Jan. 1945, ergänzt am 21. Jan. 1950)

I. Einleitung.
II. DK-Messungen an Erdölbitumen.
III. DK-Messungen an Steinkohlenteer-Pechen.
1. an Weichpechen verschied. Herstellungsart.
2. an Weichpechen verschiedener Herkunft.
IV. DK-Messungen an Braunkohlenteerprodukten.
1. an Braunkohlenteeren und -pechen.
2. an Kondensationsprodukten aus Braunkohlenteer-Kreosotölen.
V. Schlußfolgerungen.

I. Einleitung

Mit vorliegender Arbeit wurde versucht, durch Anwendung formal-mathematischer Betrachtungsmethoden die Erkenntnisse zu erweitern und vertiefen, die durch zahlreiche Messungen der Dielektrizitätskonstanten der verschiedensten bituminösen Stoffe gewonnen wurden. Da erwartet werden kann, daß dieses Verfahren auch für andere kolloidchemische Stoffgebiete nützlich sein und vielleicht dort zu leichter deutbaren Resultaten führen kann als bei den stofflich schwerer definierbaren Bitumina und Teerpechen, wurden die notwendigen Rechenoperationen verhältnismäßig ausführlich wiedergegeben, auch wenn der thematische Zusammenhang dadurch mehrfach unterbrochen werden mußte. Die aus dieser Darstellung versuchten Schlußfolgerungen mußten sich notwendigerweise in den meisten Fällen auf Gesetzmäßigkeiten stützen, die an reinen chemischen Stoffen bzw. an Gasen oder verdünnten Lösungen gewonnen wurden, und können deshalb in mancher Hinsicht nur als Näherungsangaben gewertet werden. Immerhin lassen die analytisch und technisch brauchbaren Ergebnisse früherer sondierender Versuche dieser Art[1])[2])[3]) den Schluß zu, daß die Anwendung von Methoden der reinen Physik auch auf feste und halbfeste Kolloide mit chemisch so wenig definierter Zusammensetzung, wie sie die bituminösen Stoffe darstellen, zulässig und aufschlußreich sein kann.

In einem bestimmten Viskositätsbereich bituminöser Stoffe, also z. B. von Rückstän-

den asphaltischer Erdöle oder von Kohlenteerpechen, fallen die Messungen der Dielektrizitätskonstanten, die mit der Meßfrequenz $2 \cdot 10^6$ Hertz des Dielkometers erfolgten, in das Gebiet anormaler dielektrischer Dispersion[4]). Die Form der dafür gezeichneten $\varepsilon = f(t)$-Kurven ($t =$ Temperatur) und die der zugehörigen Differential- bzw. Differenzenkurven ähnelt den bekannten Summen- und Verteilungskurven und der Gaußschen Fehlerkurve. Es sollen deshalb die für solche Funktionen gebräuchlichen Betrachtungsmethoden der mathematischen Statistik[6]) auf die Temperaturfunktion der Dielektrizitätskonstanten im Bereiche anomaler dielektrischer Dispersion angewandt werden mit dem Ziele, das während der Erstarrung des bituminösen Stoffes erschlossene Urkollektiv dielektrischer Intensitäten entweder als Normalkollektiv zu identifizieren und so einer formalen mathematischen Diskussion leichter zugänglich zu machen oder es in Teilkollektive mit Normalverteilung aufzuspalten. Anzahl, Umfang und Lage dieser Teilkollektive gestatten dann vielleicht Schlüsse auf das Auftreten von Aggregationen oder Änderungen von Mizellgrößen, Relaxationszeiten und „Dipolintensitäten" während des Erstarrungsvorganges.

Die Rechnungen wurden zunächst unter Verwendung der streng allerdings nur für Gase und sehr verdünnte Lösungen geltenden Mosottischen Hypothese durchgeführt, also mit der Beziehung für die Molekularpolarisation

$$P(\omega) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} N \left[a_0 + \frac{\mu^2}{3KT} \cdot \frac{1}{1 + i\omega t} \right]$$

und den daraus abgeleiteten Formeln. Das beeinflußt die hier gezogenen Folgerungen nicht und läßt sich leicht durch geeignete Erweiterung später berücksichtigen. Da die anomale Dispersion bei konstanter Meßfrequenz durch Wahl eines geeigneten Temperaturbereichs herbeigeführt wurde, können die Resultate dieser Untersuchungen nicht ohne weiteres mit den Ergebnissen von ε-Messungen verglichen werden, die mit veränderlicher Frequenz vorgenommen werden[5]).

Damit die meist unter dem Stichwort „Großzahlforschung" entwickelten einfachen graphischen Methoden derartiger Kollektivanalysen angewandt werden können, muß die zu diskutierende Funktion als Verteilungs- oder Häufigkeitskurve vorliegen. Eine solche Häufigkeitskurve erhält man z. B. bei ε-Messungen während der Erstarrung bituminöser Stoffe durch Aufzeichnung des Ausdrucks $\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0} \cdot 100$, wobei ε_1 und ε_0 die beiden Extremwerte der Dielektrizitätskonstanten sind. Da dabei aber der Absolutwert der Dielektrizitätskonstanten herausfällt, der für spätere Ableitungen von Bedeutung sein kann, wird den folgenden Betrachtungen der Differential- bzw. Differenzenquotient $\frac{d\varepsilon}{dt}$ bzw. $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ der Dielektrizitätskonstanten nach der Temperatur also die Änderungsgeschwindigkeit von ε zu Grunde gelegt, deren Temperaturfunktion ebenfalls ein Häufigkeitskollektiv darstellt*).

II. DK-Messungen an Bitumen

Die Methode soll zunächst ausführlich an einem bituminösen Stoff demonstriert werden, dessen $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Verteilung nahe einem Gaußschen Normalkollektiv entspricht, nämlich an einem aus Erdölrückständen stammenden sogenannten hellfarbigen Bitumen wie es zur Herstellung farbiger Straßenbeläge und Anstrichmittel verwendet wird. Gegenüber einem normalen asphaltischen Bitumen ist seine chemische Zusammensetzung und sein kolloidales Gefüge durch die vorangegangene mehr oder weniger vollständige Ausfällung seines stark färbenden Asphaltengehaltes wesentlich einfacher geworden. Tab. 1 enthält in der 2. und 3. Spalte die Werte von ε und der zugehörigen Differenzenquotienten $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} \cdot 10^4$, die in den Diagrammen Abb. 1 und 2 aufgezeichnet sind. Die 4. und 5. Spalte enthalten die durch Addition von t_0 aus erhaltenen Summenwerte bzw. Summenprozentwerte. Unter der Tabelle sind die höchsten und niedrigsten Werte von ε (ε_1 und ε_0), ihre Differenz und der ε_m-Wert für die Wendepunktstemperatur, sowie die zugehörigen Temperaturen zusammengestellt.

Die Abb. 1 u. 2 zeigen die Symmetrie der $\varepsilon = f(t)$-Kurve und damit die Ähnlichkeit der daraus abgeleiteten $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Funktionen mit der Fehlerkurve. Die immerhin erkennbaren Abweichungen von einer Normalverteilung werden nun besonders deutlich bei Einzeichnung in Wahrscheinlichkeits- und Häufigkeitskoordinaten.

*) Die Durchführung folgender Berechnungen wurde durch die Veröffentlichung von Daeves und Koller u. a.[6]),[7]),[8]) angeregt und durch die dort angegebenen Arbeitsmethoden ermöglicht und erleichtert.

Tabelle 1

t^0 C	ε	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}\cdot 10^4$	$\sum\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}\cdot 10^4\right)$	$\sum\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}\right)^0/_0$
150	2,955			
		7	289	100,0
140	2,948			
		11	282	97,6
130	2,937			
		19	271	93,6
120	2,918			
		28	252	87,1
110	2,890			
		37	224	77,4
100	2,853			
		40	187	64,9
90	2,813			
		40	147	50,9
80	2,773			
		35	107	37,0
70	2,738			
		26	72	26,0
60	2,712			
		19	46	16,0
50	2,693			
		13	27	9,5
40	2,680			
		9	14	5,0
30	2,671			
		5	5	1,9
20	2,666			

$\varepsilon_1 = 2{,}955$ $\quad t_1 = 150^0$

$\varepsilon_0 = 2{,}666$ $\quad t_0 = 20^0$

$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = 0{,}289$

$\varepsilon m = 2{,}792$ $\quad tm = 85^0$

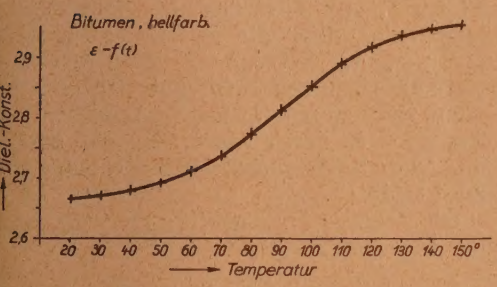


Abb. 1

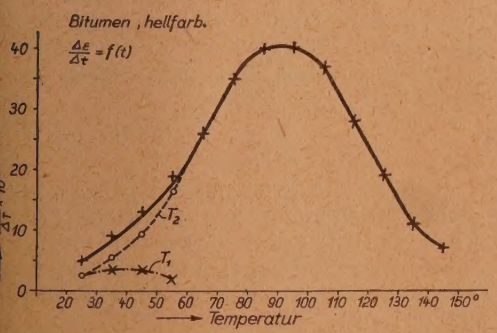


Abb. 2

Für die Benutzung dieser Koordinatenpapiere gilt folgendes: Die meisten Funktionen lassen sich am besten diskutieren, wenn man sie in ein Maßsystem einzeichnet, in dem sie zu geraden Linien werden. Dies ist für die einer Normalverteilung entsprechenden Summenprozentwerte der Fall bei Benutzung von Wahrscheinlichkeitskoordinaten. Die Summen-%-Teilung dieses Papiers entspricht dem Gaußintegral, so daß eine der Gaußschen Normalverteilung entsprechende Häufigkeitsverteilung

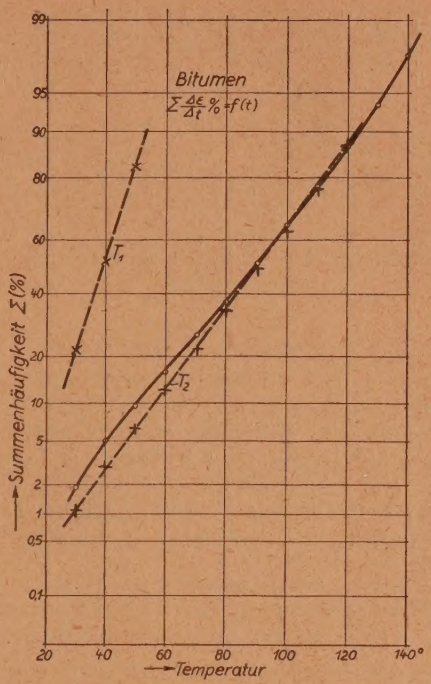


Abb. 3

in diesem Koordinatensystem zur Geraden gestreckt wird. In Abb. 3 sind — ausgezogene Linie — die Summenprozentwerte aus der letzten Spalte von Tab. 1 aufgezeichnet. Wenn auch wegen der weniger genau zu bestimmenden Werte t_1 und t_0 die Randwerte der Verteilung mit größeren Fehlern behaftet sind als die mittleren Werte, so ergibt sich doch eine deutliche Abweichung von einer Normalverteilung der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Werte vor allem bei tieferen Temperaturen, so daß mindestens für diesen Bereich die berechnete Urverteilung als Resultante mehrerer Teilkollektive angenommen werden kann.

Die Aufspaltung der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Häufigkeitsverteilung erfolgt zweckmäßig nach Aufzeichnung auf Häufigkeitspapier. Bei der üblichen graphischen Darstellung einer solchen Verteilung in kartesischen Koordinaten erhält man eine glockenförmige Kurve, und es ist deshalb schwierig, deren Endstücke genau zu zeichnen. Wird aber die bis $50\,\Sigma(\%)$ reichende Teilung des Wahrscheinlichkeitsnetzes als Ordinatenteilung für die Häufigkeitskurve benutzt, so werden bei Gaußschen Normalverteilungen die Enden der Glockenkurven zu Geraden gestreckt und können mit größerer Sicherheit gezeichnet und extrapoliert werden. Abb. 4 zeigt diese Einzeichnung, und zwar wurden die $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}\cdot 10^4$-Werte der Tab. 1 unter Benutzung der am rechten Rand des Papiers angegebenen Häufigkeitswerte direkt eingezeichnet. Ebenso können die durch Differenzbildung aus der letzten Spalte von Tab. 1 erhaltenen Häufigkeitsprozente unter Benutzung der linken Prozentteilung des Papiers aufgezeichnet werden. Die Auswertung beider Darstellungen führt natürlich zu denselben Ergebnissen.

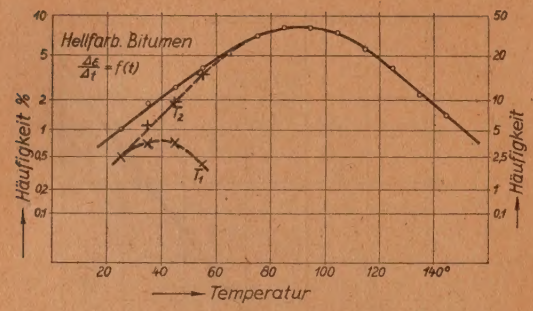


Abb. 4

Aus dieser Häufigkeitskurve ergibt sich nun zweifellos das Vorliegen eines kleinen Teilkollektivs T_1 im Temperaturbereich bis etwa 50° herauf. Durch Probieren wurden für eine Aufspaltung des Urkollektivs in zwei Teilkollektive T_1 und T_2 die in Tab. 2 zusammengestellten Zahlen gefunden:

Tabelle 2

$t°C$	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}\cdot 10^4$	T_1	T_2	ΣT_1	ΣT_2	ΣT_1%	ΣT_2%
150	7		7		277,5		100,0
140	11		11		270,5		97,5
130	19		19		259,5		93,5
120	28		28		240,5		86,6
110	37		37		212,5		76,5
100	40		40		175,5		63,2
90	40		40		135,5		48,8
80	35		35		95,5		34,4
70	26		26		60,5		21,8
60	19	2,0	17	11,5	34,5	100,0	12,4
50	13	3,5	9,5	9,5	17,5	82,6	6,3
40	9	3,5	5,5	6,0	8,0	52,2	2,9
30	5	2,5	2,5	2,5	2,5	21,8	0,9
20							

Grundsätzlich kann natürlich eine solche Häufigkeitsverteilung von Stoffmengen, oder wie im vorliegenden Falle von Intensitäten einer Erscheinung, durch eine unendlich große Mannigfaltigkeit von Teilkollektiven gebildet werden, für welche die gezeichnete Kurve die Umhüllende ist. Um eine praktisch brauchbare Zerlegung in Teilkollektive zu ermöglichen, wird deshalb postuliert:

a) Die Anzahl der Teilkollektive wird auf die geringst mögliche Zahl beschränkt, wobei Kurvenkorrekturen in Kauf genommen werden, soweit sie die aus den Meßfehlern von ε und t herrührenden Fehler nicht überschreiten.

b) Die Zerlegung in Teilkollektive muß zwingend sein. Die Erfüllung dieser Forderung wird umso leichter, je weniger Teilkollektive zur Aufspaltung des Urkollektivs benötigt werden. Es kann auch versucht werden, von den Resultaten anderer analytischer Methoden her Randbedingungen abzuleiten, welche die durch Probieren vorzunehmende Zerlegung in Teilkollektive sicherer gestalten, wie spätere Beispiele zeigen werden.

Die Prüfung, ob die so gefundenen Teilkollektive Gaußsche Normalverteilungen sind, kann rechnerisch oder graphisch erfolgen. Zur graphischen Kontrolle werden die für die einzelnen Teilkollektive für sich errechneten Summenprozente in das Wahrscheinlichkeitsnetz eingezeichnet, wobei die resultierenden Kurven gerade Linien sein müssen. Dazu wurden (Spalte 5 bis 8 der Tab. 2) die $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} = f(t)$-Werte addiert und in Summenprozente umgerechnet. Die Einzeichnung dieser Werte zu der Urverteilung in Abb. 3 ergibt bis auf die an sich weniger sicheren unteren und oberen Grenzwerte befriedigende Linearität. Die beiden Teilkollektive T_1 und T_2 stellen also Normalverteilungen dar. Auch die für die Teilkollektive durchgeführte Berechnung der zugehörigen Normalverteilungen zeigt gute Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlen, wie sich durch Anwendung der Methoden der Wahrscheinlichkeitsrechnung wie folgt ergibt:

Die normale Häufigkeitskurve wird durch die Formel dargestellt[9])

$$z = z_0 \cdot e^{\frac{-x^2}{2\mu^2}}, \qquad (1)$$

wobei wegen der Symmetrie der Kurve der Koordinatenanfang in die Mitte der Kurve, also in den Fußpunkt der Maximalordinate z_0 gelegt ist. Mit den bisher gebrauchten Symbolen ergibt sich

$$T = T_{max} \cdot e^{-\frac{(t-t_M)^2}{2\mu^2}} \qquad (1^*)$$

t ist dabei die den Klassenmitten entsprechende Temperatur und μ ihre mittlere Abweichung von ihrem arithmetischen Mittel t_M. Letzteres berechnet sich für das betrachtete Beispiel für das Teilkollektiv T_2 zu

$$t_M = \frac{\Sigma(t \cdot T)}{\Sigma T} = 90{\cdot}5° \qquad (2)$$

und μ nach der Formel

$$\mu = \sqrt{\frac{1}{\Sigma T}\,\Sigma[T(t-t_M)^2]} = 26{\cdot}3°. \qquad (3)$$

Die Werte $\pm\mu = \pm$ 26,3° sind die Wendepunktsabszissen der Glockenkurve, die bei der Einzeichnung der Häufigkeitsverteilung in kartesische Koordinaten erhalten wird.

Der Zahlenwert der Maximalordinate T_{max} ergibt sich aus folgender Erwägung: Die von der Verteilungskurve und der Abszissenachse begrenzte Fläche stellt den Umfang des Kollektivs dar, also

$$\int_{-\infty}^{+\infty} T dt \approx \Sigma T \cdot \Delta t \qquad (4)$$

Ersetzt man T durch den Ausdruck (1*) und wendet darauf die Substitution $\frac{t-t_M}{\mu} = \xi$ an, so wird

$$T_{max} \cdot \mu \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\xi^2}{2}} d\xi = \Sigma T \cdot \Delta t$$

und mit der weiteren Substitution $\xi/\sqrt{2} = \lambda$

$$T_{max} \cdot \mu\sqrt{2} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda^2} d\lambda = \Sigma T \cdot \Delta t \quad .$$

Der Wert des bestimmten Integrals ist $\sqrt{\pi}$ und man erhält bei einer Klassenbreite von 10°

$$T_{max} \cdot \mu\sqrt{2\pi} = \Sigma T \cdot 10 \quad .$$

Das ergibt für das größere Teilkollektiv T_2

$$T_{2max} = \frac{10\,\Sigma T_2}{\mu\sqrt{2\pi}} = 42{,}1 \quad . \qquad (5)$$

Zweckmäßig benutzt man nicht die t-Werte als Abszissen, sondern die Werte $\xi = \frac{t-t_M}{\mu}$, so daß sich für die Kontrollrechnung der zu den durch Probieren gefundenen T-Werten gehörigen Gaußschen Normalkollektive die Formel (6) ergibt

$$T = T_{max} \cdot e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad . \qquad (6)$$

Mit dieser Formel wurden unter Benutzung einer Tafel für e^{-x} die T_2-Werte der Tab. 3 errechnet:

Tabelle 3

ξ	t^0	$T_2 = \frac{\Delta\varepsilon_2}{\Delta t} \cdot 10^4$
— 3	11,6	0,5
— 2,5	24,8	1,9
— 2	37,9	5,7
— 1,5	51,1	13,7
— 1	64,2	25,5
— 0,5	77,4	37,2
0	90,5	42,1
0,5	103,7	37,2
1	116,8	25,5
1,5	130,0	13,7
2	143,1	5,7
2,5	156,3	1,9
3	169,4	0,5

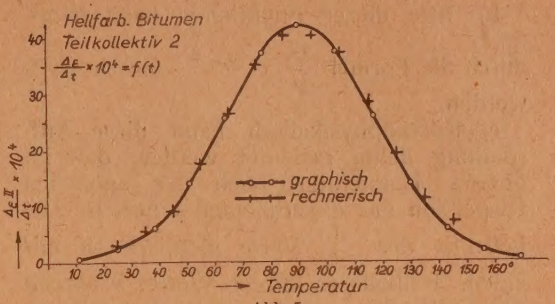


Abb. 5

Die gemeinsame Einzeichnung der durch Probieren ermittelten und nach obiger Formel errechneten T_2-Werte in Diagramm 5 zeigt wieder die befriedigende Übereinstimmung der gefundenen Häufigkeitsverteilung mit einem Gaußschen Normalkollektiv. Mit Hilfe der ermittelten Teilkollektive T_i ist es nun auch möglich, die aus den Messungen erschlossene Temperaturfunktion der Dielektrizitätskonstanten in zwei Funktionen zu zerlegen, vgl. Tab. 4 und die Einzeichnung in Diagramm 1.

Tabelle 4

t^0	ε	ε_2	ε_1
150	2,955	2,955	
140	2,943	2,948	
130	2,937	2,937	
120	2,918	2,918	
110	2,890	2,890	
100	2,853	2,853	
90	2,813	2,813	
80	2,773	2,773	
70	2,738	2,738	
60	2,712	2,712	2,6775
50	2,693	2,695	2 6755
40	2,680	2,6855	2,672
30	2,671	2,680	2,6685
20	2,666	2,6775	2,666

Wenn auch der Versuch, weiter reichende Schlußfolgerungen aus einer derartigen Aufspaltung der Dispersionskurve zu ziehen, bis nach vollständiger Darstellung des experimentellen Materials zurückgestellt werden muß, so läßt sich aus dem behandelten Einführungsbeispiel doch etwa folgendes ableiten:

a) Die durch Messungen der Dielektrizitätskonstanten während der Erstarrung des Bitumens erhaltene $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Kurve kann als Resultierende von zwei Kurven aufgefaßt werden, die für sich Gaußsche Normalverteilungen der $\frac{\Delta\varepsilon_i}{\Delta t}$-Werte darstellen.

b) Jede dieser Funktionen kann damit durch die Formel $\frac{\Delta \varepsilon_i}{\Delta t} = z_0 \cdot e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ beschrieben werden.

c) Kolloidphysikalisch kann diese Aufspaltung dahin gedeutet werden, daß im oberen Temperaturbereich der anomalen Dispersion das experimentell ermittelte Urkollektiv der $\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta t}$-Werte identisch ist mit einem Teilkollektiv dieser Werte. Während der Erstarrung und der damit verbundenen starken Viskositätserhöhung verschwindet nach und nach durch Aggregation von Mizellen oder Molekülverbänden oder Atomgruppen dieses Teilkollektiv und wird bei etwa 50° durch ein zweites Teilkollektiv von erheblich kleinerer Maximalordinate abgelöst.

Die vorstehend zur Beschreibung der Methodik ausführlich wiedergegebenen Überlegungen und Rechnungen auf Grund der an einem Spezialbitumen erhaltenen Ergebnisse werden nun ergänzt durch DK-Messungen an drei durch Herkunft und Herstellungsart typisch verschiedenen Bitumensorten, einem geblasenen (oxydierten) und einem durch Hochvakuumdestillation erhaltenen Bitumen, beide aus mexikanischen Roherdölen, und einem durch Propanfällung aus österreichischem Rohöl gewonnenen Bitumen. Das geblasene Bitumen ist der Typ eines besonders plastischen Bitumens, das relativ größere Mengen Öl durch Quellung gebunden hält. Es wird dort verwendet, wo besonders hohe Anforderungen an Schlag- und Stoßfestigkeit und Biegsamkeit gestellt werden müssen. Das Hochvakuumbitumen ist weniger plastisch, aber wetterbeständiger als das geblasene Bitumen und damit der geeignete Grundstoff für Stahl- u. Betonschutzanstriche und für die Zwecke der Dachpappenindustrie. Der Propanasphalt ist erst mit dem Wegfall der amerikanischen Bitumina stärker in den Vordergrund getreten. Er erinnert hinsichtlich seiner Verformungseigenschaften an die Kohlenteerpeche und ist chemisch durch den sehr geringen Gehalt an Asphaltenen und die dadurch bedingte braune Farbe gekennzeichnet.

Die Werte der DK für diese drei Bitumensorten sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die Zahlen sind Mittelwerte aus je 4 Einzelmessungen.

Die Aufzeichnung der ε-Werte ergibt nahezu gleichartigen Verlauf der Kurven für das Hochvakuumbitumen und den Propanasphalt und die etwas steilere Funktionskurve für das geblasene Bitumen, die vielleicht auf die Neubildung von Anteilen durch Oxydationswirkung beim Blasvorgang zurückgeführt werden könnte. Die in das Häufigkeitsnetz Diagramm 6 eingezeichneten $\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta t}$-Werte lassen dagegen charakteristische Unterschiede zwischen Hochvakuumbitumen und Propanasphalt einerseits und dem geblasenen Bitumen andererseits erkennen. Die an letzterem festgestellte Kurvenform erinnert deutlich an ähnliche Kurven, wie sie später bei der Untersuchung der Steinkohlenteer-Sonderpeche auftreten, die ebenfalls typische gequollene Gele darstellen, deren hoher Ölgehalt durch innere Struktur immobilisiert ist. Eine Aufspaltung der Dispersionskurve würde in diesem letzteren Falle nur mit Hilfe einer größeren Anzahl von Teilkollektiven möglich sein. Die Kurven für das Hochvakuumbitumen und den

Tabelle 5

t^0	Geblas. Bit. ε	Geblas. Bit. $\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta t} \cdot 10^5$	Hochvak. Bit. ε	Hochvak. Bit. $\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta t} \cdot 10^5$	Propanasphalt ε	Propanasphalt $\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta t} \cdot 10^5$
150	3,07		3,1175		3,0075	
140	3,06	100	3,0975	200	2,9875	200
130	3,0425	175	3,0675	300	2,95	375
120	3,015	275	3,0275	400	2,905	450
110	2,9775	375	2,98	475	2,855	500
100	2,9325	450	2,93	500	2,8025	525
90	2,88	525	2,88	500	2,75	525
80	2,8225	575	2,83	500	2,70	500
70	2,7625	600	2,78	500	2,655	450
60	2,70	625	2,7325	475	2,615	400
50	2,6375	625	2,69	425	2,57	450
40	2,575	625	2,645	450	2,5225	475
30	2,5125	625	2,5975	475	2,4775	450
20	2,4525	600	2,55	475	2,4375	400
10	2,3975	550	2,515	350	2,4025	350
0	2,3575	400	2,49	250	2,3775	250
-10	2,3475	100	2,47	200	2,3675	100

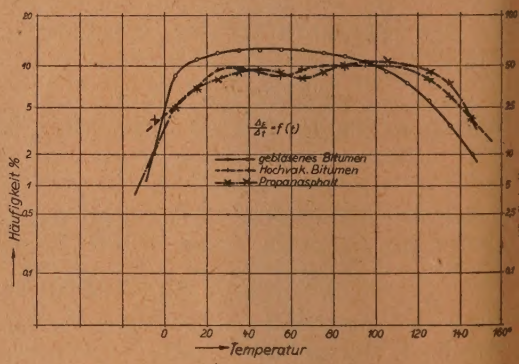


Abb. 6

Propanasphalt sind eindeutiger und zeigen im wesentlichen nur zwei deutlich abgegrenzte Häufigkeitsgebiete der $\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta t}$-Intensitäten, jedoch war auch bei ihnen die bloße Aufspaltung in nur je zwei Teilkollektive nicht möglich.

III. DK-Messungen an Steinkohlenteerpechen

Nach dieser einführenden statistischen Behandlung der Temperaturfunktion der Dielektrizitätskonstanten im Bereich anomaler dielektrischer Dispersion bituminöser Stoffe wird über vergleichende Untersuchungen dieser Art an Steinkohlenteer-Weichpechen berichtet, an denen die Messung der Dielektrizitätskonstanten wegen der größeren Differenz $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ mit größerer Sicherheit durchzuführen ist als an dem schwächer dielektrisch wirksamen Erdölbitumen.

Die Technik der Steinkohlenteerverarbeitung unterscheidet im wesentlichen zwei Arten von Weichpechen: Destillierte und präparierte Weichpeche. Erstere werden aus den aus Gaswerken oder Kokereien stammenden Rohteeren durch Abtreiben niedriger siedender Teeröle direkt als Destillationsrückstände erhalten. Zur Herstellung präparierter Weichpeche wird dagegen der Rohteer zunächst bis auf Hartpech abdestilliert und dieses dann mit schweren Steinkohlenteerölen auf den gewünschten Weichheitsgrad zurückgestellt. Dieses Verfahren dient in erster Linie zur Gewinnung der wertvollen niedriger siedenden Teeröle, die in den direkt destillierten Weichpechen zum Teil zurückbleiben, ermöglicht aber gleichzeitig eine gewisse Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften der resultierenden Weichpeche, an der die pechverarbeitende Industrie, hauptsächlich die Dachpappenindustrie und die Isoliertechnik, stark interessiert sind. Je nach der Härte des Ausgangspechs, gemessen etwa durch den Erweichungspunkt nach Krämer-Sarnow, und die davon abhängige Menge des zur Weichmachung benötigten Anthracenöls mit seiner ebenfalls schwankenden Löse- bzw. Quellfähigkeit erhält man Weichpeche mit recht verschiedenen Verformungseigenschaften und auch mit größeren Unterschieden ihrer dielektrischen Kennzahlen.

1. Weichpeche verschiedener Herstellungsart

In Tab. 6 sind die Analysendaten für ein direkt destilliertes Weichpech A und zwei präparierte Weichpeche B und C einander gegenübergestellt. Alle drei Peche wurden auf einen Erweichungspunkt nach Krämer-Sarnow von etwa 20° eingestellt, wie er zur Erfassung des ganzen Bereichs anomaler dielektrischer Dispersion während des Erstarrungsvorgangs bei einer Meßfrequenz von $2 \cdot 10^6$ Hertz zweckmäßig ist.

Tabelle 6

	Destill. Weichpech A	Präparierte Weichpeche B	C
Abdestilliert bis	250°	360°	400°
E. P. des Pechs Krämer-Sarnow	19°	87°	135°
Fluxölverbrauch	—	33%	48%
E. P. d. präp. Pechs K. S.	—	18,0°	18,5°
Brechpunkt	– 10,0°	– 15,5°	– 18,5°
Diff. E. P./Br. P.	29,0°	33,5°	37,0°
Spez. Gew. 20°	1,207	1,217	1,237
Benzolunlösliches	9,0%	19,5%	35,7%
Chloroformunlösliches	8,3%	14,7%	32,2%
Kugelfallhöhe bei 0°	1,6 m	2,4 m	14,0 m
Abs. Visk. 20° cP. x 10^7	7,00	7,08	7,57
Diel. Konst. 20°	3,44	3,490	3,775
$\varepsilon_1 - \varepsilon_0$	1,250	0,940	0,655

Aus den Zahlen der Tab. 6 ergibt sich zunächst folgendes: Der Gehalt an in Benzol — oder Chloroform — unlöslichen Anteilen nimmt in der angegebenen Reihenfolge der Weichpeche zu. Die in der Praxis als Plastizitätsmaß übliche Spanne Erweichungspunkt-Brechpunkt erweitert sich von 29° auf 37°, gleichzeitig wird die Spanne zwischen den beiden Grenzwerten der anomalen dielektrischen Dispersion erheblich kleiner und zwar bei Pech C trotz des wesentlich höheren Gehaltes an demselben Anthrazenöl mit seinen höheren Dielektrizitätskonstanten. Die absoluten Viskositäten bei 20° sind nicht allzu verschieden, die Einzeichnung ihrer log log-Beziehung mit ihrer einigermaßen geradlinigen Abhängigkeit vom Logarithmus der absoluten Temperatur in Diagramm 7 läßt aber deutliche Unterschiede der Temperaturabhängigkeit der Viskosität erkennen. Das präparierte Pech C mit der größten Spanne Erweichungspunkt-Brechpunkt und der geringsten Dispersionshöhe $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ zeigt auch die geringste Temperaturempfindlichkeit seiner Viskosität. Die davon abhängige mehr oder weniger große Sprödigkeit bei tieferen Temperaturen, die u. U. den Gebrauchswert der Weichpeche stark mindert, zeigt sich auch in den erheblich verschiedenen Kugelfallhöhen. Zu

ihrer Bestimmung läßt man 50 g schwere Pechkugeln, die mehrere Stunden auf 0° abgekühlt wurden, aus verschiedenen Höhen auf eine Stahlplatte fallen und bestimmt die Fallhöhe, bei welcher sie zerspringen. Der Anstieg der Fallhöhe von 1,6 Meter bei dem destillierten Pech A bis zu 14,0 Meter bei dem präparierten Pech C ist ein augenscheinlicher Beweis für die Möglichkeiten zur Verbesserung der Plastizität. Grundsätzlich sind die präparierten Weichpeche stets plastischer als gleichviskose Destillationsrückstände. Die stärkere Plastizität präparierter Weichpeche ergibt sich ferner recht deutlich aus den Fließkurven der Abb. 8, die für alle drei Peche mit dem Höppler-Konsistometer bei 10° aufgenommen wurden. Die präparierten Peche, besonders das Pech C, zeigen dabei ausgesprochene Strukturviskosität, erscheinen also gegenüber höheren Schubspannungen weicher als gegenüber niedrigen.

Die im Bereich anomaler dielektrischer Dispersion gemessenen Werte der Dielektrizitätskonstanten ε und die zugehörigen Werte $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ sind in Tab. 7 enthalten und teilweise in Abb. 9 aufgezeichnet.

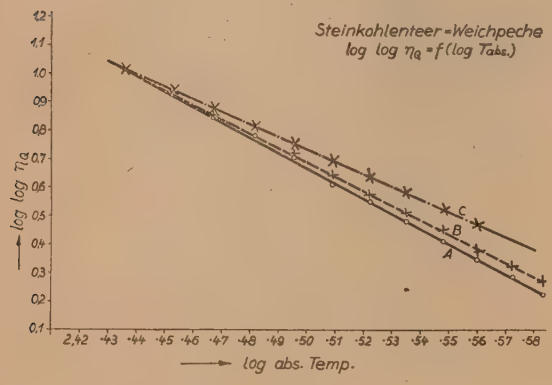


Abb. 7

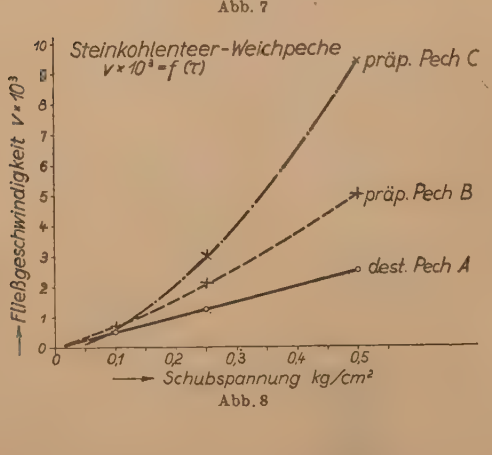


Abb. 8

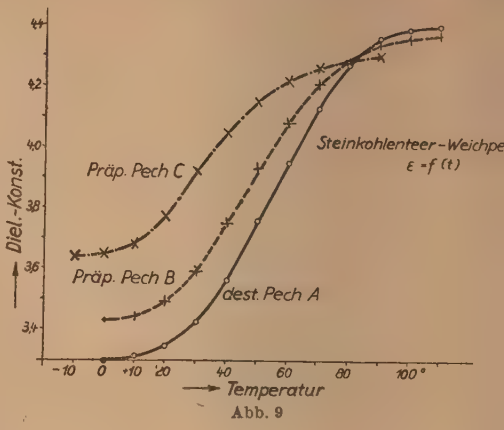


Abb. 9

Tabelle 7

	dest. Weichpech A		präparierte Weichpeche B		C	
t^0	ε	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}\cdot 10^4$	ε	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}\cdot 10^4$	ε	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}\cdot 10^4$
120	4,635					
110	4,625	10	4,368			
100	4,60	25	4,360	8	4,300	
90	4,54	60	4,340	20	4,290	10
80	4,43	110	4,295	45	4,265	25
70	4,265	165	4,210	85	4,220	45
60	4,06	205	4,085	125	4,150	70
50	3,85	210	3,925	160	4,050	100
40	3,665	185	3,750	175	3,920	130
30	3,53	135	3,595	155	3,775	145
20	3,445	85	3,490	105	3,680	95
10	3,405	40	3,440	50	3,650	30
0	3,395	10	3,430	10	3,645	5
-10						
$\varepsilon_1-\varepsilon_0$	1,240		0,938		0,655	

Für eine möglichst eindeutige Aufspaltung der Urkollektive $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ in Teilkollektive mit Gaußscher Normalverteilung wurde nun folgendes überlegt:

Wie mehrfach erwähnt, sind die Randtemperaturen t_1 und t_0 der anomalen dielektrischen Dispersion wegen des flachen Verlaufs der Funktionskurven an diesen Stellen unsicherer als die zentraler gelegenen Werte. Da die ihnen entsprechenden $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Werte bei ihrer Einzeichnung in das Häufigkeitsnetz die Neigung der beiden Endgeraden und damit den Umfang der äußeren Teilkollektive bestimmen, können diese unvermeidlichen Fehler die Aufspaltung in Teilkollektive erheblich stören. Es kann deshalb zweckmäßig sein, die Randwerte von $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ auszuschließen, indem nur ein bestimmter mittlerer Prozentsatz des Urkollektivs für die Zerlegung benutzt wird, also etwa 90 oder 95 oder 98%. Die folgenden Rechnungen wurden deshalb wie es mit der an sich sehr guten Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse vereinbar ist, für die mittleren 98% des Urkollektivs $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ wie folgt durchge-

führt: Die Werte $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ werden von t_0 an addiert und ihre Summen in Summen-%-Werte umgerechnet und auf Wahrscheinlichkeitspapier über den zugehörigen Temperaturen aufgezeichnet. An den so erhaltenen Kurven werden die Temperaturen festgestellt, die zu den Summen-%-Werten 99 und 1% gehören, die also die 98%-Spanne begrenzen. Die Temperaturspanne $t_{99\%}-t_{1\%}$ wird in eine nicht zu kleine Anzahl Abstände geteilt, im folgenden immer in 10 Klassen, und die zu den so berechneten Temperaturen t_i gehörigen Summen-%-Werte aus den Kurven entnommen. Ihre Differenzen $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ % werden nun unter Benutzung der linksseitigen %-Teilung des Häufigkeitspapiers über den entsprechenden Klassenmitten zu Häufigkeitskurven zusammengestellt, worauf die Zerlegung in Teilkollektive erfolgen kann.

Nun wird nicht in allen Fällen die Form der Häufigkeitskurven durch gewisse Ausbuchtungen und andere Unregelmäßigkeiten zu einer formal zwingenden Aufspaltung in Teilkollektive anregen. Oft werden auch bei Beschränkung auf möglichst wenige Teilkollektive mehrere Möglichkeiten zur Aufspaltung bestehen, so daß es aussichtsreich sein wird, aus anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften des untersuchten Stoffes Randbedingungen abzuleiten, welche die Aufteilung der gegebenen Verteilung eindeutiger gestalten. Dazu erscheint es für die vorliegenden Untersuchungen zweckmäßig, die Vorgänge zu rekapitulieren und möglichst einfach darzustellen, die zum Auftreten der anomalen dielektrischen Dispersion im Erstarrungsintervall z. B. eines präparierten Steinkohlenteer-Weichpechs beitragen:

Dieses besteht seiner Herstellung nach aus zwei Anteilsgruppen, dem bei Raumtemperatur festen Pechanteil und dem über den ganzen Dispersionsbereich t_1 bis t_0 mehr oder weniger flüssigen Anthrazenölanteil. Jeder dieser Anteile ist aus sehr vielen, zum großen Teil noch unbekannten und chemisch mehr oder weniger verschiedenen Individuen zusammengesetzt. Aus ultramikroskopischen Beobachtungen kann geschlossen werden, daß der Pechanteil nur teilweise molekulardispers im Anthrazenöl gelöst sein kann und zwar bei höherer Temperatur vollständiger als bei niedriger. Es kann dabei überhaupt nicht im üblichen Sinne von Lösungsmittel und gelöstem Anteil gesprochen werden, vor allem nicht bei dielektrischen Messungen und Rechnungen, weil ja das Dispersionsmittel Anthrazenöl nicht dipolfrei ist und infolgedessen je nach seiner Herkunft selbst mehr oder weniger stark ausgeprägte Dispersion zeigt, natürlich wegen seiner wesentlich niedrigeren Viskosität erst bei tieferen Temperaturen. Auch besteht hinsichtlich der Molekül- bzw. Mizellgrößen kein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Komponenten, sondern zum mindesten ein langer, mehr oder weniger stetiger Übergang von niedrigmolekularen Öl- bis zu höhermolekularen Pechanteilen.

Von höheren Temperaturen her bis zur Temperatur t_1 des Beginns der anomalen dielektrischen Dispersion steigt die Dielektrizitätskonstante des Weichpechs langsam an, entsprechend dem Geringerwerden der Brownschen Bewegung seiner Moleküle (oder ihrer Aggregate) und der dadurch erfolgten Störung der Dipolausrichtung. Dem weiteren Anstieg von ε beginnt nun aber die größer werdende Viskosität des Weichpechs (oder auch nur seines Ölanteils) entgegen zu wirken und der Wert ε_1 bei der Temperatur t_1 stellt im wesentlichen die Resultierende dieser beiden Einflüsse dar. Mit weiter sinkender Temperatur nimmt die Viskosität etwa nach einer e-Funktion zu und bremst dabei immer stärker die Einstellung orientierungsfähiger Molekül- oder Atomgruppen durch das angelegte hochfrequente Feld, bis schließlich bei t_0 der Wert ε_0 erreicht wird. Dort hört praktisch jede Orientierungspolarisation auf, so daß bei weiter sinkender Temperatur nur noch sehr kleine ε-Änderungen erfolgen, entsprechend der Temperaturkontraktion des Pechs. Dabei braucht zwischen t_1 und t_0 keine gleichmäßige Schwächung aller vorhandenen Orientierungsmöglichkeiten oder zur DK beitragender Mechanismen zu erfolgen.

Die Differenz $\varepsilon_1-\varepsilon_0$ hängt hauptsächlich von der Größe des Orientierungsanteils der dielektrischen Polarisation ab, wie man leicht durch Zugabe löslicher Stoffe mit großem Dipolmoment und der dabei auftretenden Vergrößerung der Spanne $\varepsilon_1-\varepsilon_0$ bei gleicher Lage des Dispersionsgebietes zur Temperaturkoordinate nachweisen kann. In den Abb. 10 und 11 sind beispielsweise die Dispersionskurven für ein direkt destilliertes Steinkohlenteer-Weichpech und seine Mischungen mit 1, 2 und 3% p-Nitranilin aufgezeichnet. Durch das hohe Dipolmoment des p-Nitranilins — $\mu = 6{,}13 \cdot 10^{-8}$ e. s. E. — wurde die Spanne $\varepsilon_1-\varepsilon_0$ von 1,245 auf 1,595 bzw. 1,975 bzw. 2,435 erhöht.

Es kann nun angenommen werden, ohne den Verhältnissen wesentlich Zwang anzutun, daß von den bei der Temperatur t_1

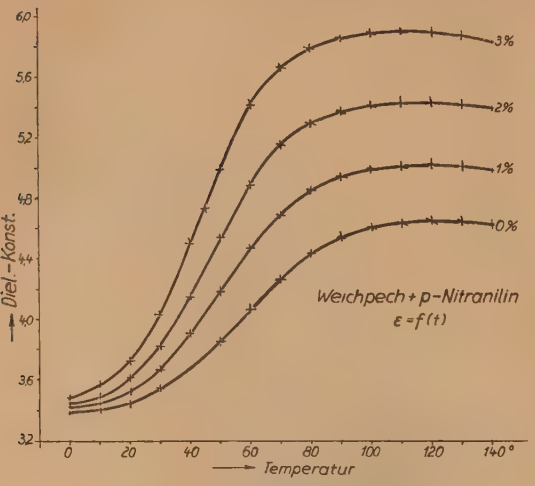


Abb. 10

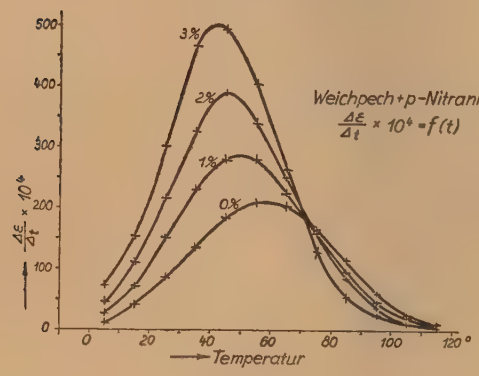


Abb. 11

vorhandenen niedrigmolekularen Ölanteilen nicht alle während der Erstarrung einfrieren oder ihre Dipolbeweglichkeit durch Solvatation oder Schwarm- und Mizellbildung einbüßen. Ein Teil von ihnen wird sicherlich auch bei tieferen Temperaturen noch in Form frei beweglicher Moleküle vorhanden sein, wie sich auch aus gewissen Synäreseerscheinungen mancher stark gequollenen präparierten Peche schließen läßt. Das bedeutet aber für die Zerlegung ihrer gegebenen Urverteilung $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ in Teilkollektive, daß zunächst versucht werden kann, von t_1 aus ein Teilkollektiv mit Normalverteilung zu konstruieren, das möglichst weit nach tiefen Temperaturen reicht, also u. U. von den Temperaturen t_1 und t_0 begrenzt wird. Sind dann die Restwerte $\frac{\Delta\varepsilon_i}{\Delta t}$ auch ihrerseits Normalverteilungen, so erscheint diese Aufspaltung jedenfalls logischer und zwingender als eine durch bloßes Probieren erfolgte Zerlegung.

Diese Überlegungen führten zu den in den Tab. 8—10 angegebenen Aufspaltungen des Urkollektivs $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ %, deren spätere Diskussion für die Zweckmäßigkeit dieses Verfahrens spricht. Zur Erläuterung der Rechnungen sind für das Weichpech A alle Einzelschritte in die Tab. 8 eingetragen.

Tabelle 8, dest. Weichpech A

t	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}\cdot 10^4$	$\sum\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}\cdot 10^4$	$\sum\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}\cdot$ %
120		1240	100,00
	10		
110		1230	99,20
	25		
100		1205	97,18
	60		
90		1145	92,34
	110		
80		1035	83,47
	165		
70		870	70,16
	205		
60		665	53,63
	210		
50		455	36,69
	185		
40		270	21,77
	135		
30		135	10,89
	85		
20		50	4,03
	40		
10		10	0,81
	10		
0			

$t_{99\%} = 108{,}5^0$

$t_{1\%} = 11{,}0^0$

$t_{99\%} - t_{1\%} = 97{,}5^0$

Klassenbreite = $9{,}75^0$

t	$\sum\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ %	t_m	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ %	T_1	T_2	ΣT_1	ΣT_2	ΣT_1 %
108,5	99,0						84,1	
		103,6	2,35		2,35			
98,75	96,65						81,8	
		93,9	5,0		5,0			
89,0	91,65						76,8	
		84,1	8,85		8,85			
79,25	82,8						67,9	
		74,4	13,1		13,1			
69,5	69,7						54,8	
		64,6	16,2		16,2			
59,75	53,5					13,9	38,6	99,0
		54,9	16,8	1,7	15,1			
50,0	36,7					12,2	23,5	87,7
		45,1	14,7	3,4	11,3			
40,25	22,0					8,8	12,2	63,3
		35,4	10,7	3,6	7,1			
30,5	11,3					5,2	5,1	37,4
		25,6	6,9	3,4	3,5			
20,75	4,4					1,8	1,6	13,0
		15,9	3,4	1,8	1,6			
11,0	1,0							

Tabelle 9, präp. Weichpech B

t	$\sum\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ %	t_m	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ %	T_1	T_2	ΣT_1	ΣT_2	ΣT_1 %
96,5	99,0						68,4	
		92,2	2,4		2,4			
87,8	96,6						66,0	
		83,5	4,6		4,6			
79,1	92,0						61,4	
		74,8	7,7		7,7			
70,4	84,3						53,7	
		66,1	11,5		11,5			
61,7	72,8					29,6	42,2	99,0
		57,4	14,7	1,1	13,6			
53,0	58,1					28,5	28,6	95,3
		48,7	15,8	3,9	11,9			
44,3	42,3					24,6	16,7	82,3
		40,0	15,8	7,6	8,2			
35,6	26,5					17,0	8,5	56,8
		31,3	13,0	8,2	4,8			
26,9	13,5					8,8	3,7	29,4
		22,6	8,4	3,9	2,5			
18,2	5,1					2,9	1,2	9,7
		13,9	4,1	2,9	1,2			
9,5	1,0							

Tabelle 10, präp. Weichpech C

t	$\sum\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$%	t_m	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$	T_1	T_2	ΣT_1	ΣT_2	ΣT_1%	ΣT_2%
0	99,0						60,5		99,0
2	96,0	75,1	3,0		3,0		57,5		94,1
4	91,3	67,3	4,7		4,7		52,8		86,4
6	84,3	59,5	7,0		7,0		45,8		74,9
8	74,7	51,7	9,6		9,6	37,5	36,2	99,0	59,2
0	62,3	43,9	12,4	1,6	10,8	35,9	25,4	94,8	41,6
2	46,5	36,1	15,8	6,4	9,4	29,5	16,0	77,9	26,2
4	29,4	28,3	17,1	10,4	6,7	19,1	9,3	50,4	15,2
6	13,6	20,5	15,8	11,3	4,5	7,8	4,8	20,6	7,9
8	4,7	12,7	8,9	6,0	2,9	1,8	1,9	4,8	3,1
0	1,0	4,9	3,7	1,8	1,9				

In Abb. 12 sind diese Zerlegungen im Wahrscheinlichkeitsnetz aufgezeichnet, und in den Abb. 13—15 auf Häufigkeitspapier. Die befriedigend geradlinigen Kurven der Teilkollektive in Diagramm 12 bestätigen ihren Charakter als Gaußsche Normalverteilungen.

In Abb. 16 sind schließlich noch die Werte für die den Teilkollektiven T_1 und T_2 entsprechenden Teildielektrizitätskonstanten als Funktion der Temperatur zusammengestellt.

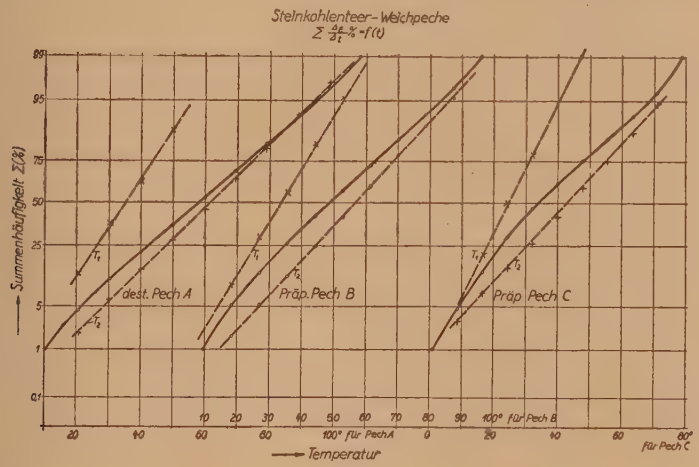


Abb. 12

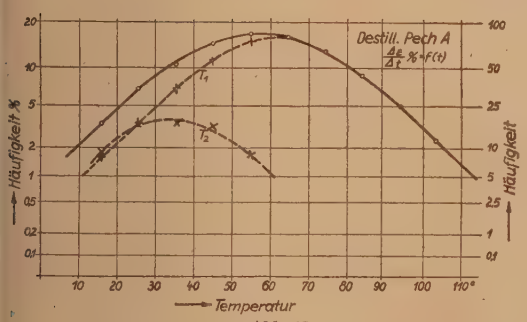


Abb. 13

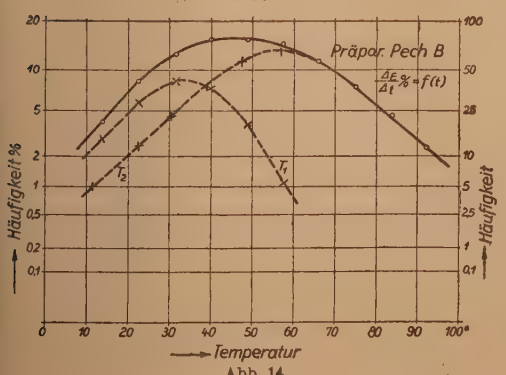


Abb. 14

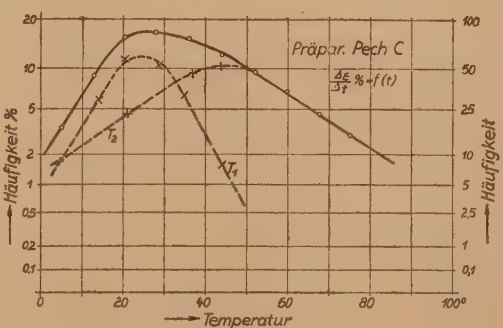


Abb. 15

Eine kolloidchemische Deutung dieser Versuchs- und Berechnungsergebnisse wird im Schlußabschnitt versucht werden.

2. Weichpeche verschiedener Herkunft

Die Untersuchung umfaßt 4 aus der Verkokung verschiedener Steinkohlen stammende Rohteere. Diese wurden bei Atmosphärendruck ohne Rücksicht auf den sich ergeben-

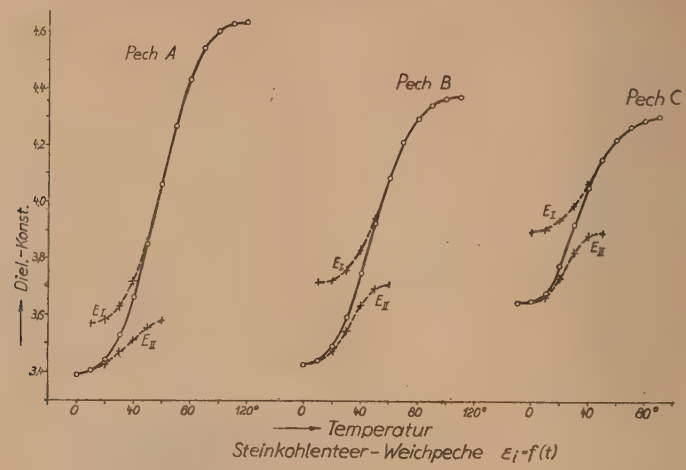


Abb. 16

den Erweichungspunkt des Destillationsrückstandes bis 240° destilliert und die resultierenden Weichpeche in der beschriebenen Weise untersucht. Die erhaltenen $\varepsilon = f(t)$-Werte sind in Abb. 17 aufgezeichnet und weitere Analysendaten in Tab. 11 zusammengestellt, wobei zum Vergleich das direkt destillierte Weichpech A des vorigen Abschnittes mit herangezogen wurde.

Tabelle 11

	Weichpech aus				
	Weichpech A	Ob.-Schles. Teer	Waldenb. Teer	Ruhrteer	Saarteer
E. P.	19,0°	22,5°	18,0°	19,0°	24,5°
$\varrho_{20°}$	1,207	1,243	1,224	1,220	1,246
$\varepsilon_{20°}$	3,44	4,25	3,705	3,56	4,33
$\varepsilon_1 - \varepsilon_0$	1,250	1,145	1,100	1,050	1,005
C_6H_6-Unlösliches	9,0%	15,7%	11,8%	10,0%	17,2%
T_1	7,1%	35,8%	23,8%	12,2%	44,1%
T_2	90,9%	62,2%	74,2%	85,8%	53,9%

T_1 und T_2 sind die bei der Aufspaltung der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Kurven erhaltenen Teilkollektive mit Normalverteilung. Es war in allen Fällen möglich, mit zwei solcher Teilkollektive auszukommen.

Man erkennt die offenbar durch die petrographische Natur der verschiedenen Steinkohlen und die Führung des Verkokungsprozeßes bedingten recht verschiedenen Absolutwerte von ε, aber auch die etwa gleiche Lage aller Dispersionskurven zur Temperaturachse. Aus den Zahlen der Tabelle 11

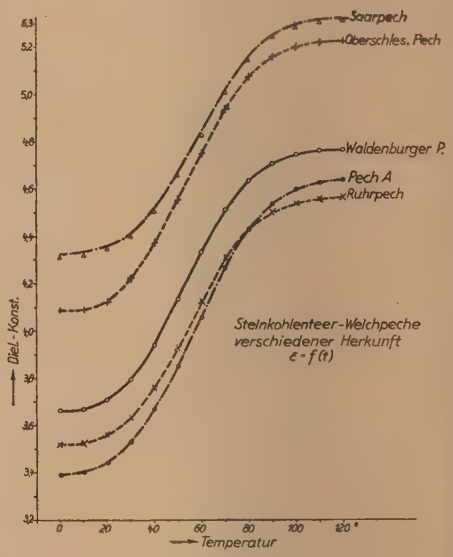


Abb. 17

läßt sich ferner die bemerkenswerte Tatsache ablesen, die allerdings nur für die in gleicher Weise aufgearbeiteten Weichpeche gilt, daß die Dielektrizitätskonstanten und auch die Teilkollektive T_2 der Funktion $\frac{\Delta}{\Delta t} = f(t)$ dem Gehalt der Weichpeche an Benzol unlöslichem symbat sind.

Die in Benzol unlöslichen Anteile eines Steinkohlenteerpechs sind offenbar seine am schwersten peptisierbaren Anteile. Andererseits wird der Wert von ε zweifellos in erster Linie durch die Dielektrizitätskonstante des Ölanteils des Pechs bedingt. Es leuchtet deshalb ein, daß die Weichpeche mit höherer DK auch in der Lage sind, größere Men

gen benzolunlösliche Pechstoffe zu peptisieren als Peche mit niedriger DK. Diese Zusammenhänge erinnern an ähnliche Feststellungen von Wo. Ostwald und Moll. (11, 12).

IV. DK-Messungen an Braunkohlenteerprodukten

1. Braunkohlenteere und -peche

Mit Rücksicht auf das stärkere Interesse, das gegenwärtig den Braunkohlenteeren und Braunkohlenteerpechen wegen ihres Einsatzes für Zwecke des Straßenbaues und der Dachpappenindustrie entgegengebracht wird, werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse von DK-Messungen an diesen bituminösen Stoffen wiedergegeben und an einigen Beispielen auch die Zerlegung in Teilkollektive mit Normalverteilung der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Intensitäten durchgeführt.

Untersucht wurden zunächst zwei typisch verschiedene Braunkohlenteere, ein mitteldeutscher Schwelteer, der bei der Verschwelung und Vergasung von Braunkohlenbriketts in den Schwelgeneratoren der Deutschen Erdöl-AG anfällt, und ein Niederlausitzer Generatorteer, der bei der Herstellung von Synthesegas für die Fischer-Tropsch-Synthese gewonnen wird. Eine kursorische Untersuchung ergab folgendes:

Tabelle 12

	Mitteldeutscher Braunkohlenteer	Niederlausitzer Braunkohlenteer
Äußeres:	salbenartig	salbenartig, bei tiefer Temp. fest
spez. Gewicht b. 20°	0,942	1,025
Löslichkeit in Benzol	98,93%	97,13%
in Schwefelkohlenstoff	98,99%	97,25%
in Tetrachlorkohlenstoff	98,88%	93,73%
Phenole	10 Vol.%	16 Vol.%
Paraffin	17 Gew.%	13 Gew.%

Der mitteldeutsche Braunkohlenteer ist ein aliphatisch, der Niederlausitzer Teer enthält größere Mengen aromatischer Anteile, wie sich besonders auch aus den Löslichkeitsverhältnissen ergibt.

Die Ergebnisse der DK-Messungen sind in Tab. 13 zusammengestellt.

Tabelle 13

Dielektrizitätskonstante

t°C	Mitteldeutscher Braunkohlenteer	Niederlausitzer Braunkohlenteer
100	4,02	5,95
90	4,05	6,00
80	4,09	6,02
70	4,15	6,01
60	4,18	5,93
50	4,20	5,76
40	4,20	5,44
30	4,14	4,81
20	3,88	4,07
10	3,45	3,20
0	3,06	2,79
-10	2,66	2,65

Bei beiden Teeren konnte nicht der gesamte Bereich der anomalen dielektrischen Dispersion erfaßt werden, so daß also auch der Versuch einer Zerlegung in Teilkollektive unterbleiben mußte. Der vor allem durch den verschieden hohen Phenolgehalt bedingte verschiedene Kurvenverlauf tritt aber bei Aufzeichnung dieser Werte (mitteldeutscher Teer nach tieferen Temperaturen hin fast linear, niederlausitzer mehr s-förmig) deutlich hervor und kann auch für analytische Zwecke ausgenutzt werden.

Eingehender konnten dagegen zwei Braunkohlenteer-Spaltpeche untersucht werden, die bei dem Spaltverfahren der Deutschen Erdöl-AG gewonnen werden, also bei der krackenden Verarbeitung von Schwel- und Generatorteeren auf Treib- und Kraftstoffe und dabei eintretender Bildung von Spaltgas, Benzin und Spaltpech. Der Erweichungspunkt dieser Peche nach Krämer-Sarnow schwankt etwa zwischen 40—75°, der Dispersionsbereich ihrer DK fällt damit in einen leicht zugänglichen Temperaturbereich. Die Aufnahme der ε (t)-Kurven erfolgte für zwei Spaltpeche mit den Erweichungspunkten 58 und 74°.

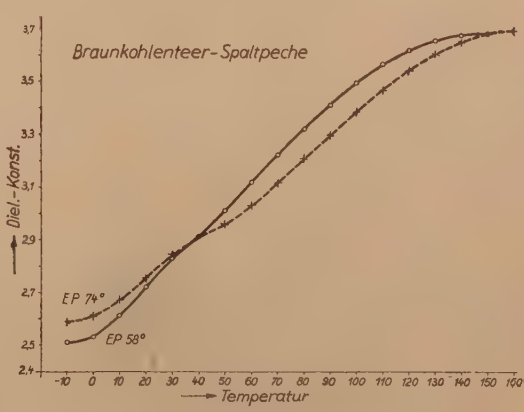


Abb. 18

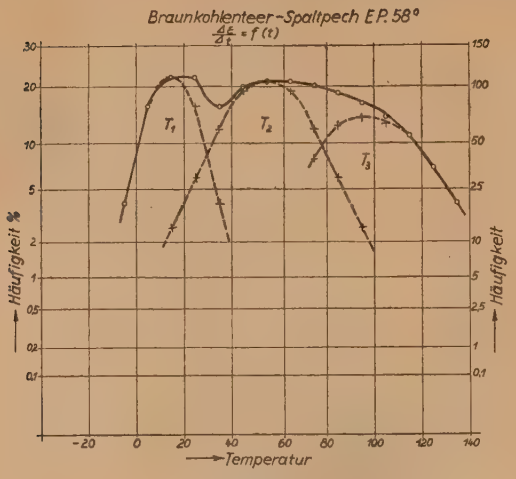


Abb. 19

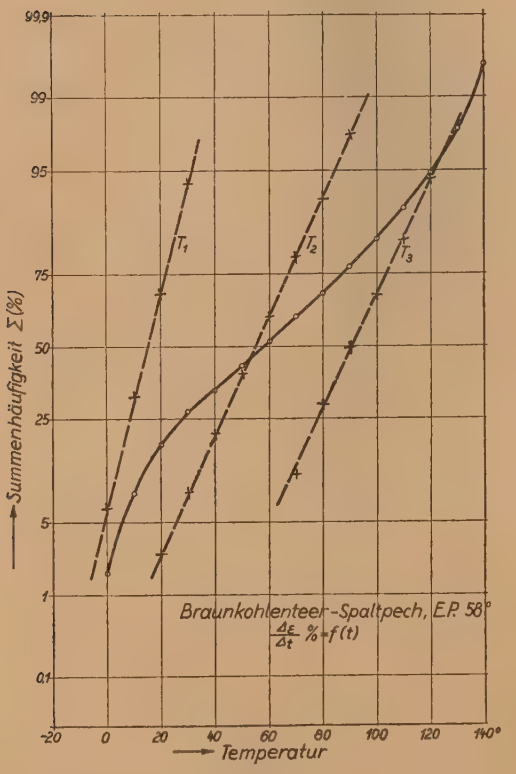


Abb. 20

Die Aufzeichnung der $\varepsilon(t)$-Werte in die Abbildung 18 zeigt bei beiden Spaltpechen eine auffällige Unstetigkeit des Kurvenverlaufs zwischen 30 und 50°, wie sie bei den bisher betrachteten Dispersionskurven für Erdölbitumen und Steinkohlenteerprodukte nicht beobachtet wurde, und die auf die kristallisationsfähigen Paraffinanteile d Spaltpeche zurückzuführen ist. Mangels g nügend peptisierend wirkender Ölanteile ve mögen sich mehr oder weniger große Para finkristalle mit deutlich ausgeprägter Schmel und Erstarrungstemperatur auszubilden, w bei Beleuchtung mit normalem und mit p larisiertem Licht erhaltene Mikroaufnahme zeigen. Diese Störstellen in den Abkühlung kurven werden bei anderen bituminös Stoffen nicht beobachtet, da deren krista lisationsfähige Anteile besser peptisiert sin In den $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Kurven in den Häufigkeits-Di grammen (Beispiel Abb. 19) zeigen sich de halb zwei deutliche Maxima, die natürli die Zerlegung in Teilkollektive erleichter Die Aufspaltung ergibt deshalb bei beid Pechen jeweils drei Teilkollektive, die si bei Einzeichnung in Wahrscheinlichkeitsk ordinaten, Abb. 20, durch die Gradlinig keit ihrer Dispersionskurven als Normalko lektive ausweisen. Sieht man aber von d Ausbildung des für derartige Braunkohle teerpeche offenbar charakteristischen Para fin-Teilkollektivs ab, so zeigt sich wie b den Steinkohlenteerpechen, daß zur Au spaltung der Funktion $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} = f(t)$ für die e gentliche bituminöse Substanz zwei Tei kollektive genügen. Diese Regel wird sp ter noch diskutiert werden.

2. Kondensationsprodukte au Braunkohlenteer-Kreosotölen

Kondensationsprodukte aus rohen Brau kohlenteer-Kreosotölen, deren Kreosotg halt möglichst über 60 Vol% betragen so und Aldehyden haben in den letzten Jahre zunehmende technische Bedeutung erlang Für ihre Herstellung ist charakteristisch d Anwendung wesentlich geringerer Menge von z. B. Formaldehyd, als den vorhandene phenolischen Gruppen entspricht, wodur die Herstellung dünner bis zäher Straße teere mit gutem Klebevermögen ermöglic wird.

Da dielektrische Messungen eine ausg zeichnete Überwachungsmethode dieses Pr zesses darstellt, sollen die $\varepsilon(t)$ bzw. $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ (t Kurven einiger solcher Kondensate wiede gegeben werden.

Als Ausgangsöl wurde ein Kreosotöl n 76% alkalilöslichen Anteilen verwendet, d bei Gegenwart geringer Mengen Schwef säure mit verschiedenen Mengen Formald hyd (30proz.) durch Erwärmen und A

dampfen des Wassers kondensiert wurde. Vergleiche die folgende Aufstellung:

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Kreosotöl	89 Vol.%	80 Vol.%	70 Vol.%
Formaldehyd abgedampft.	11 Vol.%	20 Vol.%	30 Vol.%
Ölmenge abgedampft.	12 Vol.%	8,7 Vol.%	7,2 Vol.%
Wassermenge	10,5 Vol.%	18,1 Vol.%	30,1 Vol.%

Die ε-Messungen an den Kondensaten ergaben nach 3-tägiger Lagerzeit, nachdem keine zeitlichen Änderungen mehr festgestellt werden konnten, die Zahlen der Tab. 14.

Die Aufzeichnung der Zahlen aus Tab. 14 in kartesische Koordinaten ergibt durchaus stetige und ziemlich symmetrische Kurven. Mit Erhöhung des Formaldehydzusatzes tritt eine immer stärkere Bindung von Phenolgruppen und damit Erniedrigung der DK ein. Diese Erscheinung macht sich aber erst bei höheren Temperaturen deutlich bemerkbar. Die Aufnahme der gesamten Temperatur-Dispersionskurve $\varepsilon = f(t)$ ist auch in dieser Hinsicht wesentlich aufschlußreicher als die Ermittlung des nur zu einer Normaltemperatur gehörigen ε-Wertes.

Mit der zunehmenden Härtung der Kondensationsprodukte verschieben sich die Dispersionskurven als Ganzes nach höheren Temperaturen. Die Temperaturen der Wendepunkte der 4 Kurven liegen, geordnet nach steigendem Formaldehydgehalt bei 2,5°, 35°, 52,5° und 65°.

Wie die Einzeichnung der $\sum \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ %-Werte dieser 3 Formaldehyd-Kondensationsprodukte

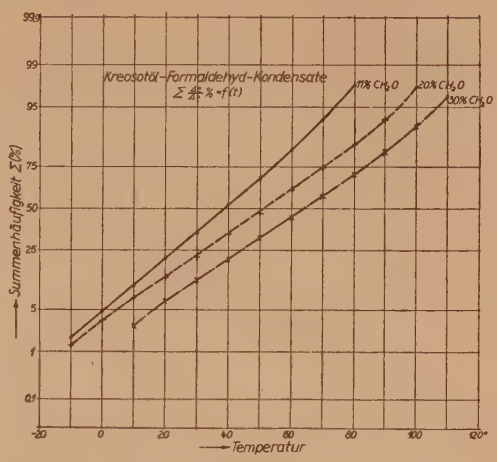


Abb. 21

aus Kreosotölen in das Wahrscheinlichkeitsnetz Abb. 21 zeigt, nähern sich die Verteilungen der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Intensitäten Gaußschen Normalverteilungen. Kleinere Teilkollektive der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Werte machen sich im wesentlichen nur bei höheren Temperaturen bemerkbar, jedoch liegt auch bei dieser bituminösen Stoffklasse kein Bedürfnis zu einer weitergehenden Zerlegung als in zwei Teilkollektive vor.

Auch aus einem weiteren Beispiel solcher Formaldehyd-Kreosotölkondensate zeigt sich die Brauchbarkeit dielektrischer Messungen. Dabei wurde ein entwässertes Kreosotöl anderer Herkunft jeweils mit 10% Formaldehyd unter gleichen Temperatur-

Tabelle 14

Kondensate aus Kreosotölen

t°C	Ausgangsöl ε	Ausgangsöl $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}\cdot 10^4$	mit 11% Formaldehyd ε	mit 11% Formaldehyd $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}\cdot 10^4$	mit 20% Formaldehyd ε	mit 20% Formaldehyd $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}\cdot 10^4$	mit 30% Formaldehyd ε	mit 30% Formaldehyd $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}\cdot 10^4$
120							7,490	
								17
110					8,605		7,320	
						14		25
100					8,465		7,070	
						29		38
90			9,285		8,175		6,690	
				15		44		51
80			9,270		7,735		6,180	
				35		57,5		59,5
70			8,92		7,160		5,585	
				63,5		73,5		61
60			8,285		6,425		4,975	
				91,5		83		58,5
50			7,37		5,595		4,390	
				109		81		48,5
40	11,345		6,28		4,785		3,905	
		79,5		116,5		71,5		37,5
30	10,55		5,115		4,070		3,530	
		166,5		96,5		50		25,5
20	8,885		4,15		3,570		3,270	
		226,5		63,5		33		17,5
10	6,62		3,515		3,240		3,100	
		203		38		21,5		12,5
0	4,59		3,135		3,025		2,98	
		103		19		13		
−10	3,56		2,945		2,895			
		34		12		7,5		
−20	3,22		2,825		2,820			

Abb. 22

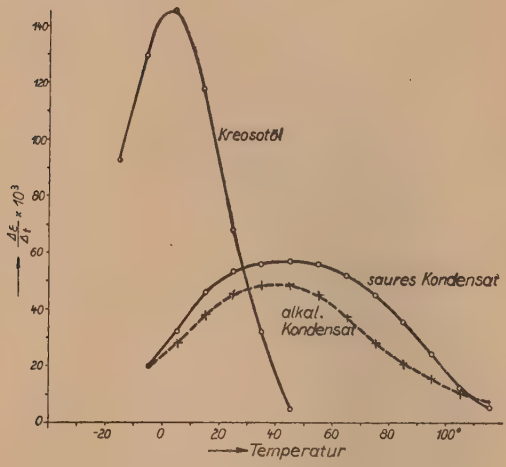


Abb. 23

und Zeitbedingungen kondensiert und zwar einmal bei Gegenwart von 0,5% konz. Schwefelsäure und einmal unter Zusatz von 0,5% Kaliumhydroxyd. Das verwendete Öl hatte bei 20° eine absolute Viskosität von 285 cP, das sauer kondensierte Endprodukt von $6{,}74 \cdot 10^5$ und das alkalische Kondensat den etwa 2,3 mal so hohen Wert von $1{,}54 \times 10^6$ cP.

Aus der Einzeichnung in die Abb. 22 u. 23 ergibt sich deutlich die energischere Wirkung des Alkalizusatzes, erkennbar an der verminderten Spanne $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ und auch die etwas größere Plastizität des aus alkalischem Milieu gewonnenen Kondensates. Dessen Funktionskurve ist trotz über doppelt so hoher Viskosität doch etwas nach niederen Temperaturen verschoben. Die $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Kurven beider Kondensationsprodukte nähern sich, wie die im vorigen Beispiel beschriebenen, der Form Gaußscher Normalverteilungen.

V. Schlußfolgerungen

Auch durch die in den Abschnitten III, 1. und 2. und IV, 1. und 2. zusammengefaßten DK-Messungen an Steinkohlenteer-Weichpechen verschiedener Zusammensetzung u verschiedener Herkunft sowie Weichpech aus Braunkohlenteerprodukten werden d Folgerungen des II. Abschnitts bestätig Die durch Messung der DK im Gebiete an maler dielektrischer Dispersion erhalten Originalkurven der ε- und $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Werte könn befriedigend genau als Resultierend von je meist zwei ε_i- bzw. $\frac{\Delta\varepsilon_i}{\Delta t}$-Kurve mit Normalverteilung ihrer Häufi keits- bzw. Summenwerte aufgefa werden.

Für eine kolloidchemische Diskussion ner solchen Aufspaltung der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Kurven Teilkollektive ist dabei festzuhalten, daß d berechneten %-Werte keine Stoffmeng darstellen, sondern Vektoren, nämlich d Änderungsgeschwindigkeiten der Dielekt zitätskonstanten nach der Temperatur. D bei ist vorläufig nicht zu entscheiden, w sich die zu der Gesamtänderung $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ beitr genden Einzelkomponenten auf die chem schen Individuen des untersuchten Stoffg misches verteilen. Daß Stoffe mit hohe Dipolmoment besonders stark dazu beitr gen, ergab sich schon aus den im III. A schnitt beschriebenen Beispiel der p-Nitr nilinzusätze zu Steinkohlenteerpech.

Es würde nun weitere Ableitungen w sentlich erleichtern, wenn die geschilder Aufspaltung der Dispersionskurven an nem einfachen Beispiel, möglichst an eine einheitlichen Stoffe durchgeführt werd könnte. Ein geeignetes Beispiel dafür bi ten nun die von Debye[12]) mitgeteilten Werte für verschiedene Alkohole, von den die für n-Propyl-Alkohol mit ein Meßwellenlänge von 3,08 m ermittelten Wer wegen der Erfassung des ganzen Dispe sionsbereichs zum Vergleich herangezog wurden, vgl. Tab. 15 und Abb. 24.

Tabelle 15

t°	ε	ε ber.
60	17	—
40	19	—
20	20,5	21
0	17,5	20
-20	11	13
-40	6,5	4,5
-60	5	2,5

Die in der letzten Spalte angegeben ε-Werte wurden durch Rechnung nach d Debyeschen Formeln mit dem für n-P

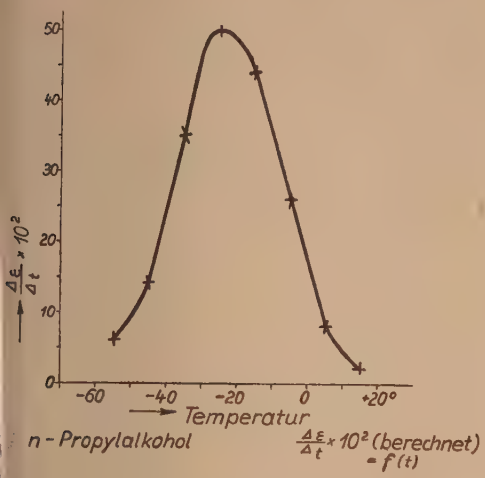


Abb. 24

pylalkohol bekannten Molekülradius von $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm erhalten. Die nur angenäherte Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte rührt natürlich daher, daß 1. Gültigkeit der Mosottischen Hypothese und 2. Kugelgestalt des Molekels vorausgesetzt und 3. vor allem jede Assoziation vernachlässigt wurde (d. h. Gültigkeit der hydrodynamisch abgeleiteten Stokesschen Formel für rotierende Kugeln), also Annahmen, die für den untersuchten Alkohol nur ungenähert zutreffen können. Doch ist gerade diese Gegenüberstellung für die vorliegenden Betrachtungen besonders aufschlußreich.

Zunächst ergibt die Aufspaltung der gemessenen $\varepsilon = f(t)$ und $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} = f(t)$-Werte in allen Diagrammen 25 und 26 und die Einzeichnung der daraus berechneten Summen-%-Werte in das Wahrscheinlichkeitsnetz Diagramm 27 deutlich die Asymmetrie dieser Verteilung. Mit einiger Näherung gelingt die Aufspaltung des $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Kollektivs in eben-

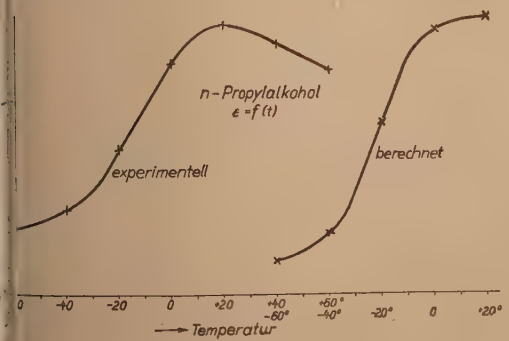


Abb. 25

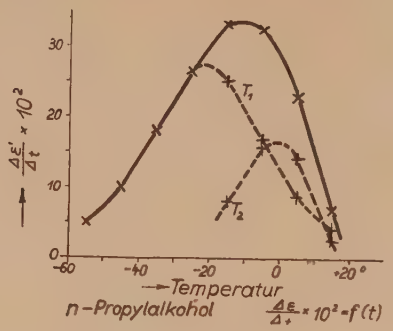


Abb. 26

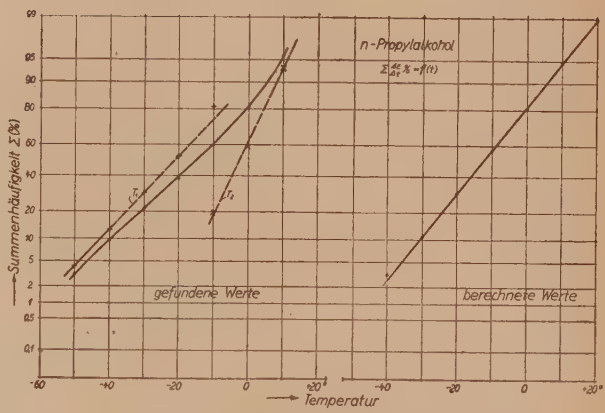


Abb. 27

falls nur zwei Teilkollektive. Die Form der Ur-Häufigkeitskurve läßt dafür erwarten, daß ein größeres Teilkollektiv T_1 von der unteren Temperaturgrenze bis ganz oder beinahe zur oberen Grenze reicht, vgl. dazu die Zahlen der Tab. 16 und die Einzeichnung der Summen-%-Werte der Teilkollektive in Abb. 27 und der entsprechenden $\frac{\Delta\varepsilon_i}{\Delta t}$-Werte in Abb. 26.

Tabelle 16

t^0	ε	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} \cdot 10^2$	$T_1 \cdot 10^2$	$T_2 \cdot 10^2$
20	20,5			
		7	4,3	2,7
10	19,8			
		23	8,7	14,3
0	17,5			
		32,5	16,8	15,7
-10	14,3			
		33	25,0	8
-20	11			
		26,5	26,5	
-30	8,35			
		18,5	18,5	
-40	6,5			
		10	10	
-50	5,5			
		5	5	
-60	5			

$$\Sigma T_1 \cdot 10^2 = 114{,}8 \cdot \Sigma T_2 \cdot 10^2 = 40{,}7$$

Unmittelbar nach der Abkühlung unter 20° wird also die ursprüngliche Beziehung $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ verdrängt durch ein anderes ausge-

dehnteres Teilkollektiv, das unterhalb —20° die Verteilung der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Werte allein beherrscht. Die entsprechende Berechnung der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Verteilung der berechneten ε-Werte ergibt dagegen eine exakte Gauß-Verteilung (erkennbar in Abb. 27b, Darstellung durch eine Gerade).

Die Verteilung der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Werte auf die zugehörigen Temperaturen entspricht also dann einer normalen Wahrscheinlichkeitsverteilung, wenn mit dem ursprünglichen Debyemechanismus gerechnet wird, d. h. im wesentlichen: wenn jede Molekülassoziation, die im Eyringschen Viskositätsmechanismus zu mehreren Aktivierungsschwellen Anlaß gibt, vernachlässigt wird. Die tatsächliche $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Verteilung stellt dagegen die Summation mehrerer Teilkollektive dar, von denen jedes einzelne einer Normalverteilung entspricht.

Zur Übertragung dieser an einem einfach gebauten Stoffe erhaltenen Erkenntnisse über die Beeinflussung der Temperaturverteilung der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Werte und ihrer Aufspaltung in Teilkollektive mit Normalverteilungen auf die an bituminösen Stoffen gewonnenen Resultate sollen folgende Fragen diskutiert werden:

a) Lage des Dispersionsgebietes der DK zur Temperatur-Koordinate.
b) Umfang und Lage der Teilkollektive.
c) Bedeutung der Dispersionshöhe $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$
d) Beziehung zwischen Aufspaltung der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Werte bzw. Anzahl dieser Teilkollektive und kolloider Struktur des bituminösen Stoffes.

Die Lage des Dispersionsgebietes zur Temperaturachse wird zunächst durch die Viskosität des Materials bestimmt. Bei chemisch gleichartig zusammengesetzten Stoffen verschiebt sich mit zunehmender Viskosität das Dispersionsgebiet nach höheren Temperaturen. Dies ist z. B. der Fall bei einfachen Mischungen aus Steinkohlenteerpech mit verschiedenen Mengen eines gut lösenden Steinkohlenteeröls und auch bei den Steinkohlenteer-Weichpechen verschiedener Herkunft des Abschnitts III, 2, entsprechend ihrer gleichartigen Gewinnung durch einfache Destillation aus Steinkohlen rohteer. Auch die Beispiele der Formalde hyd-Kondensate aus Braunkohlenteer-Kreo sotölen zeigen diese Verschiebung mit zu nehmendem Formaldehydgehalt und dam steigender Härte der Kondensationsprodukte

Dieser Viskositätseinfluß kann aber durc verschieden starke Bindungskräfte zwische Pech- und Ölanteil mehr oder weniger übe lagert werden. Betrachtet man dazu die Dis persionskurven für die drei Steinkohlenteer Weichpeche A bis C des Abschnitts III, so erkennt man trotz praktisch gleicher Vis kosität die Verschiebung der Dispersions kurven nach tieferen Temperaturen bei de stärker ölhaltigen präparierten Weichpeche B und C. In diesen Fällen bestimmt also i erster Linie der höhere Gehalt an Anthrazen öl, also an Dispersionsmittel, die Lage der $\varepsilon(t)$ Kurve. Die trotz des höheren Ölgehalte gleichgebliebene Viskosität ist dabei ei Charakteristikum derartiger, stark gequolle ner Gele.

Hinsichtlich Umfang und Lage de Teilkollektive wird man aus dem Ver halten dieser drei Steinkohlenteer-Weich peche verschiedener Herstellungsart schlie ßen müssen, daß das Pech A mit seinen überwiegenden, etwa 86% aller $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Wert umfassenden Teilkollektiv T_2 bis zu 50 herab eine normale, vielleicht sogar einiger maßen molekulardisperse Lösung des Pech anteils im Ölanteil darstellt. Erst unterhall dieser Temperatur wird T_2 durch ein kleine Teilkollektiv T_1 überlagert und abgelöst weil in diesem Temperaturbereich in stei gendem Maße Aggregationen mit ihrer Di polblockierung auftreten.

Bei dem Weichpech B beträgt der be höherer Temperatur vorhandene, nicht ag gregierte Anteil nur noch 70% aller $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ Intensitäten und bei dem Weichpech C nu noch 62%.

Diese etwa bei gleicher Temperatur ein setzende, aber verschieden stark ausge prägte Sol-Gel-Umwandlung zeigt sic auch deutlich in den in Diagramm 7 wie dergegebenen Viskosität-Temperatur-Kurve wobei die Kurve für das am stärksten ge quollene Weichpech C am flachsten ve läuft. Noch überzeugender macht sich di bei tieferen Temperaturen auftretende ve schieden starke Aggregation in der verschi den starken Strukturviskosität dieser Stof geltend, vergleiche Diagramm Abb. 8.

Man kann also mit einiger Annäherung schließen, daß in einem rein viskos fließenden bituminösen Stoff, dessen $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Verteilung ganz oder nahe einer Gauß-Verteilung entspricht, eine nahezu molekulardisperse Lösung des Pechanteils bzw. überhaupt des dispersen Anteils im Ölanteil vorliegt. Mit zunehmender Abweichung der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Verteilung von einer Normalverteilung geht dieser Zustand der Lösung immer mehr in den einer Quellung mit stärkerer gegenseitiger Beeinflussung der Mischungspartner über.

Ähnlich läßt sich die verschieden große Dispersionshöhe $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ z. B. bei den drei Weichpechen A bis C erklären. Die durch sekundäre Bindung erfolgte Aggregation von Molekülen kommt offenbar durch Dipolkoppelung zustande, und die freie Beweglichkeit der den Absolutwert der DK bestimmenden Dipole wird mit fortschreitender Gelbildung immer mehr eingeschränkt. Formal ist dies schon aus der zunehmenden Asymmetrie der $\varepsilon = f(t)$- und $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} = f(t)$-Kurven erkennbar, deren unterhalb des Kurvenwendepunkts liegender Ast z. B. bei Weichpech C wesentlich kleiner ist als der zum Lösungszustand des Pechs gehörige obere Ast.

Immerhin bleibt bemerkenswert, daß die zu dem bei höherer Temperatur maßgebenden Teilkollektiv gehörigen $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$-Differenzen bei den Weichpechen B und vor allem C wesentlich kleiner werden. Das deutet darauf hin, daß auch in diesem Bereich bereits eine gewisse Immobilisierung von Dipolen erfolgt ist, vielleicht durch Solvatation von Ölmolekülen an Pechmolekülen oder -Mizellen. Es erscheint deshalb — wenigstens bei den präparierten Weichpechen B u. C — doch fraglich, ob sie in diesem Bereich noch molekulardisperse Lösungen darstellen.

Um dies zu entscheiden, wurden folgende Modellversuche durchgeführt: Es wurden Messungen der DK an Mexikobitumen, Steinkohlenteer-Weichpech und französischem Kolophonium sowie deren Mischungen mit je 5% des gut lösenden Naphthalins (μ Dipolmoment = 0, $\varepsilon_{20} = 2{,}822$) durchgeführt. Die erhaltenen Dispersionskurven sind in den Diagrammen Abb. 28 gezeichnet.

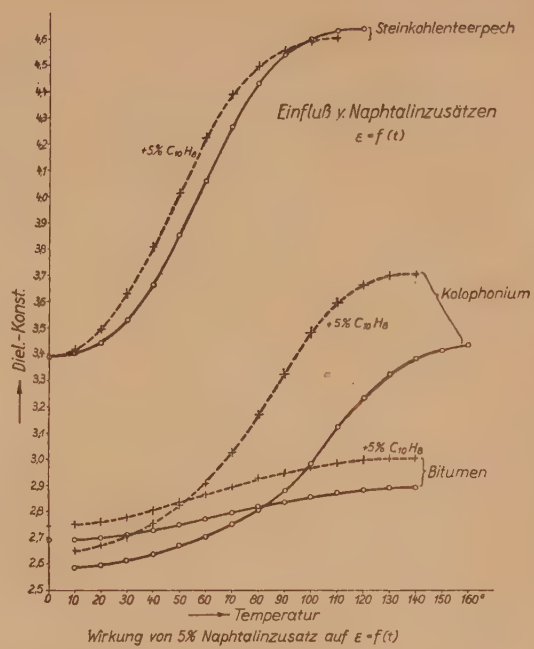


Abb. 28

Bildet man die $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Kurven aus Abb. 28, so zeigen, deutlicher als aus Abb. 28 selbst, die ursprünglichen Häufigkeitskurven der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Werte für Mexikobitumen und Kolophonium starke Abweichungen von der Normalverteilung, lassen also auf beträchtliche intermizellare Verknüpfungen schließen. Interessant und für die kolloidchemische Untersuchung von Harzen aufschlußreich ist dabei übrigens die Feststellung, daß schon die Summen-%-Kurve des reinen Kolophoniums im Wahrscheinlichkeitsnetz sich eindeutig aus zwei geraden Ästen zusammensetzt.

An diesen drei Stoffen wurden nun folgende Werte für die Dispersionshöhe $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ ermittelt:

	ohne Naphthalinzusatz	mit Naphthalinzusatz
Mexikobitumen	0,204	0,253
Kolophonium	0,845	1,055
Steinkohlenteerpech	1,240	1,210

In allen Fällen verursacht also die Zugabe des gut lösenden Naphthalins eine gewisse Streckung der Summen-%-Kurve im Wahrscheinlichkeitsnetz im Sinne einer mehr oder weniger großen Annäherung an eine Normalverteilung, die bei dem Steinkohlenteerpech sogar zu einer exakten Normalverteilung seiner $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Werte führt. Aus

den Diagrammen und den Zahlen für die $\varepsilon_1-\varepsilon_0$-Werte folgt nun eindeutig:

Bei der Lösung von Naphthalin in Mexikobitumen ist die Dispersionskurve entsprechend der höheren DK des Naphthalins natürlich nach höheren Werten von ε verschoben. Die Differenz $\varepsilon_1-\varepsilon_0$ ist aber, was nicht vorauszusehen war, deutlich größer geworden. Das kann aber nur bedeuten, daß gewisse durch Dipolwirkung erfolgte Solvatationsbindungen polarer Moleküle des Dispersionsmittels durch die Lösewirkung des Naphthalins aus ihrer Bindung befreit wurden und so zu einer Erhöhung der Spanne $\varepsilon_1-\varepsilon_0$ beitragen konnten.

Auch bei Kolophonium ist eine gewisse Verschiebung der DK-Kurve nach höheren ε-Werten erfolgt, vor allem aber eine starke Erhöhung der Spanne $\varepsilon_1-\varepsilon_0$, die ebenso erklärt werden kann wie bei Bitumen, daß das gut lösende Naphthalin den auf irgend eine Weise blockierten Dipolen die freie Beweglichkeit ganz oder zum Teil wiedergegeben hat.

Die DK-Kurven für das Steinkohlenteer-Weichpech und seine Mischung mit Naphthalin dagegen decken sich einigermaßen, die Spanne $\varepsilon_1-\varepsilon_0$ ist dabei etwas kleiner geworden. Eine Lockerung von Dipolmolekülen oder orientierungsfähigen Molekülresten aus ihrem Solvatationsverband ist also nur in geringem Maße erfolgt, aber besonders aus der Angleichung der Summen-%-Werte von $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$ an eine Normalverteilung immerhin erkennbar, so daß auch bei diesem durch normale Destillation erhaltenen Weichpech bereits im Solzustand mit einer deutlichen Lyosorptionsbindung von Dipolen des Dispersionsmittels gerechnet werden muß.

Die von einer Normalverteilung bereits oberhalb des Wendepunktes der $\varepsilon = f(t)$-Kurve wesentlich stärkeren Abweichungen der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} = f(t)$-Werte der präparierten Peche B und besonders C deuten deshalb darauf hin, daß bei ihnen auch im flüssigen Zustande eine weit ausgeprägtere Lyogelstruktur vorliegt als bei dem destillierten Weichpech A. Dies zeigt sich übrigens auch bei der praktischen Verarbeitung solcher „Sonderpeche" zu Lacken, indem ihre Lösungen in organischen Lösungsmitteln leichter zur teilweisen Flockung des Pechanteils durch Auflösung oder Lockerung der Solvathülle der Mizellen neigen.

Für die Weichpeche verschiedener Herkunft des Abschnitts III, 2 ergibt sich in dieser Hinsicht: Die Dispersionshöhe ε_1- zeigt deutliche Unterschiede. Sie ist a größten bei dem zum Vergleich herang zogenen Weichpech A und nimmt in d Reihenfolge der Tab. 11 ab. Es erschei aber nicht angängig, wie bei den präparie ten Weichpechen B und C, aus der ve schiedenen Größe von $\varepsilon_1-\varepsilon_0$ Schlüsse auc auf deutliche Unterschiede der rheolog schen Eigenschaften zu ziehen in dem Sinn daß das Weichpech A mit der größte Spanne $\varepsilon_1-\varepsilon_0$ die größte Temperaturem findlichkeit seiner Viskosität zeigen müs und entsprechend das Saar-Weichpech d geringste. Dem stehen die verschieden gr ßen Absolutwerte der Dielektrizitätskonsta ten entgegen, die z. B. das Saarpech tro seiner kleineren $\varepsilon_1-\varepsilon_0$-Differenz wenigste bei höheren Temperaturen ebenso als höc stens schwach solvatisiertes Lyogel ersche nen lassen wie das Weichpech A. Dagege kann geschlossen werden, daß sich bei ti feren Temperaturen größere Unterschie im Fließverhalten beider Peche zeigen we den. Tatsächlich zeigte die Aufnahme v Fließkurven Abb. 29, daß das Saarpech m seinem größeren, bei niedrigeren Temp raturen auftretenden Teilkollektiv T_1 sein $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Werte deutliche Strukturviskosität au weist, während das Weichpech A rein visk fließt.

Mit den obigen Betrachtungen über Un fang und Lage der Gebiete anomaler diele trischer Dispersion bzw. der Teilkollekti der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Intensitäten wurden bereits Bezi hungen zur Zusammensetzung un Struktur der untersuchten bituminö sen Stoffe aufgedeckt. Mit Hilfe d gegenwärtig besonders von Krenkler[1] vertretenen klaren und überzeugenden Au fassung über die kolloide Struktur dies

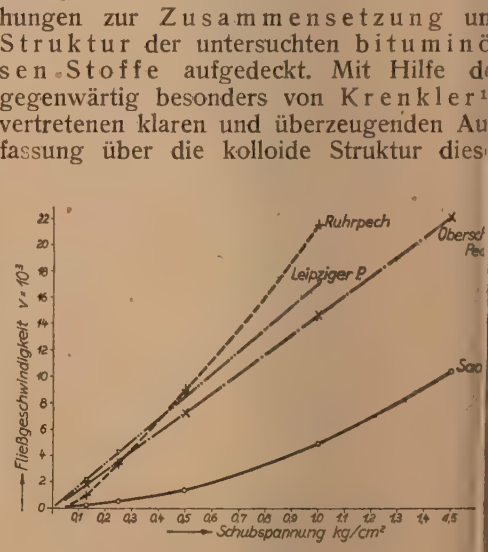


Abb. 29

Materialien soll zum Schluß versucht werden, diese Beobachtungen zu einer möglichst einfachen Arbeitshypothese zusammenzufassen.

Bitumina sind typische Isogele im Sinne Wo. Ostwalds, d. h. Systeme, bei denen flüssige und feste Komponenten der gleichen Stoffklasse nebeneinander bestehen. Bituminöse Stoffe sind aus Molekülassoziaten aufgebaut mit den Höchstmolekularen als Kern, um die dann nach Maßgabe ihrer zwischenmolekularen Kräfte die anderen Moleküle gruppiert sind. Allerdings darf die in der analytischen Praxis dieser Stoffe durch Gruppenfällung übliche Aufteilung z. B. in Öle, Harze und Asphaltene nicht dazu verleiten, aus diesen Gruppen eine starre Bitumenmizelle mit Schalenstruktur zu konstruieren. Die Übergänge zwischen den Gruppen sind vielmehr völlig gleitend. Außerdem ist dieser Mizellaufbau noch temperaturabhängig, da die Assoziationskräfte Resultierende aus den statischen zwischenmolekularen Kräften und der thermischen Beweglichkeit der Moleküle sind. Durch das Zusammenwirken dieser Kräfte ergeben sich ganz nach dem jeweiligen Überwiegen oder Mangel an Niedrig-, Mittel- und Hochmolekularen verschiedene Mizellstrukturen und damit verschiedene charakteristische Eigenschaften der betreffenden Bitumenarten. Z. B. enthält das in Abschnitt I untersuchte, durch Fällung mit verflüssigtem Propan erhaltene Bitumen fast keine hochmolekularen Asphaltene wie die beiden gleichzeitig beschriebenen Mexikobitumina, sondern nur niedrigmolekulare Erdölharze. Ein solches Harzbitumen ist ausgesprochen spröde, da seine den Zusammenhalt bewirkenden zwischenmolekularen Kräfte weniger weitreichend sind als bei einem plastischen, asphaltenreichen Bitumen. Wegen der weiter reichenden Mizellorientierung bei letzterem tritt auch im Gegensatz zu Harzbitumen bei gleicher Erwärmung langsamere Entassoziierung der Mizellen auf; die Temperatur-Viskositätskurven solcher Bitumina verlaufen flacher, und Strukturviskosität ist auch noch bei höherer Temperatur festzustellen.

Eine Übertragung dieser Auffassung auf Kohlenteerpeche ist natürlich nur angenähert möglich; grundsätzlich wird ähnliche Struktur aber bei den folgenden Betrachtungen vorausgesetzt:

Die Aufspaltung der an Bitumen erhaltenen Dispersionskurven wurde nur für den einfachsten Vertreter dieser Stoffklasse, ein sogenanntes hellfarbiges Bitumen, als Einführungsbeispiel vorgenommen. Sie ist auch weniger sicher als bei Kohlenteerpechen, da die Dispersionskurven wesentlich flacher verlaufen. Immerhin läßt sich aus ihnen erkennen, vgl. die Abb. 4 und 6, daß für das ölreiche Harzbitumen Abb. 4 und das ölarme Harzbitumen (Propanbitumen) Abb. 6 mit einiger Annäherung eine Aufspaltung in nur zwei Teilkollektive der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Werte gelingt. Für das Hochvakuumbitumen und das geblasene Bitumen, die also außer Ölen und Harzen hochmolekulare Asphaltene enthalten, ist diese einfache Aufteilung nicht mehr möglich. Bei der Häufigkeitskurve der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Werte für Hochvakuumbitumen ist zwar die Möglichkeit einer Aufspaltung durch die Kurvenform angedeutet, jedoch gelingt auch mit drei Teilkollektiven noch keine befriedigende Lösung dieser Aufgabe, und noch schwieriger ist dies bei dem geblasenen Bitumen, dessen Häufigkeitskurve die Umhüllende sehr vieler Teilkollektive darstellt. Die oben zitierte Auffassung Krenklers über die gleitenden Übergänge der einzelnen Stoffgruppen wird also insofern voll bestätigt, als während der Verschiebung in der Gruppenzusammensetzung während der Abkühlung ein völlig kontinuierlicher Übergang erfolgt, am stärksten wieder ausgeprägt bei dem ölreichen geblasenen Bitumen mit offenbar besonders ausgeprägter Mizellorientierung.

Als Stützen für eine sicherlich gegenüber der Wirklichkeit stark vereinfachte, aber für viele Zwecke, insbesondere präparative Arbeiten, genügende Strukturauffassung vor allem der Kohlenteerpeche können nun die beiden folgenden Beobachtungen gelten: Die $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Werte des asphaltenfreien und außerdem harzarmen Bitumens (Abb. 1), der durch einfachen Ölentzug erhaltenen Steinkohlenteer-Weichpeche (Abb. 17) und der Formaldehyd-Kondensationsprodukte von Braunkohlenteer-Kreosotölen (Abb. 21a) stellen entweder schon annähernd Gaußsche Normalverteilungen dar oder können zwanglos in je zwei Teilkollektive mit Normalverteilung aufgespalten werden, wobei meist das bei höheren Temperaturen vorliegende Teilkollektiv den größeren Umfang hat. Diese Stoffe fließen rein viskos und zeigen keine Strukturviskosität; es fehlen also die durch weiter reichende zwischenmolekulare Kräfte bewirkten Molekül- bzw. Mizellassoziate. Damit kann diese Klasse bituminöser Stoffe

einfach als hochdisperse Mischung von nur zwei Komponenten aufgefaßt werden, eines im wesentlichen molekulardispersen Ölanteils und eines darin mehr oder weniger feinverteilten Pechanteils. In jedem Falle fehlt aber eine scharfe Grenze zwischen beiden Anteilen. Auch bei Konzentrationserhöhung des Pechanteils erfolgt lediglich eine Verflachung (infolge niedrigerer DK des Pechs) und Verschiebung der Dispersionskurve nach höheren Temperaturen (infolge Viskositätserhöhung des Systems), das rheologische Verhalten ändert sich jedoch nicht, ebenso bleibt die charakteristische Sprödigkeit dieselbe.

Hohe Werte der DK des Ölanteils bzw. große Spannen $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ begünstigen die Ausbildung dieses einfachsten Strukturtyps, niedrige DK-Werte des Ölanteils und Verkleinerung der Spanne $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ führen zu mehr oder weniger großen Abweichungen von der einfachen Wahrscheinlichkeitsverteilung der $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Werte.

Abweichungen des $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t}$-Kurvenverlaufs von der Form einer normalen Wahrscheinlichkeitsverteilung, also Asymmetrie dieser Kurven, lassen auf mehr oder weniger starke temperaturbedingte Blockierung von Dipolen schließen, verursacht durch Mizell-, Molekül- oder Dipol-Assoziation. Mit dieser Asymmetrie der dielektrischen Funktionskurven ist das Auftreten von Viskositätsanomalien wie Strukturviskosität und plastischer Eigenschaften verknüpft, mit steigender Asymmetrie der Kurven werden diese Stoffe immer weniger spröde. Diese Erscheinungen können an bereits bestehenden Pech-Öldispersionen z. B. durch Oxydations-, Kondensations- und Polymerisationsprozesse erzielt werden oder durch Zugabe wenig lösender, partiell flockender Öle. Sie können umgekehrt durch entsprechende Auswahl der Komponenten erreicht werden, also durch Verwendung weniger gut lösender, z. B. stärker aliphatischer Öle, oder harter, nicht mehr molekulardispers löslicher, sondern nur noch quellungsfähiger Peche.

Daraus kann auch für die Analyse der asphaltenfreien Bitumina, die hinsichtlich ihrer Verformungseigenschaften den Kohlenteerpechen ähneln, wie für die Kohlenteerpeche selbst, die Folgerung gezogen werden, daß in allen Fällen eine Gruppentrennung in nur zwei Anteile genügen müßte, wobei noch der Ölanteil u. a. durch seinen höheren oder niederen Wert der DK hinsichtlich Löse- oder Quellvermögen für den Pechanteil cha rakterisiert werden muß.

Zusammenfassung

Die Beurteilung der dielektrischen Dispersions kurven bituminöser Stoffe hinsichtlich ihrer Lag zur Temperatur-Koordinate, ihrer Dispersionshöh $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ und ihrer mehr oder weniger großen Sym metrie zeigt bei den einzelnen Arten dieser Stof klasse bereits typische Unterschiede hinsichtlic Herkunft und Herstellungsart, sowie zur Abschä zung ihres Gebrauchswertes. Aber erst eine ei gehende Analyse der Dispersionskurven mit de Methoden der mathematischen Statistik erschlie die über analytische und präparative Nutzbarm chung hinausgehenden Möglichkeiten, welche d DK und ihre Temperaturänderungen im Erstar rungs- bzw. Schmelzintervall zur Strukturbeurte lung dieser Stoffe bieten. Die dabei durchgeführt Zerlegung eines Urkollektivs dielektrischer Me größen in Teilkollektive mit Gaußscher Norma verteilung gestattet vor allem, mit großer Wah scheinlichkeit die Sol-Gel-Umwandlungen bitum nöser Stoffe hinsichtlich des Auftretens und d Umfanges verschiedener Lösungs- und Quellung zustände zu charakterisieren und so die bish bei aller aufgewandter experimenteller Mühe do einigermaßen spekulative Strukturauffassung k tisch zu ergänzen.

Literaturverzeichnis

[1]) H. Walther, Mitt. a. d. Dachp. Ind., S. 1 (Berlin 1939).

[2]) H. Walther, Mitt. a. d. Dachp. Ind., S. 1 (Berlin 1939).

[3]) H. Walther, Kolloid-Z. **99**, 98 (1942 Kolloid-Z. **99**, 129 (1942); Kolloid-Z. **99**, 302 (194

[4]) P. Debye, Polare Molekeln (Leipzig 192

[5]) F. H. Müller, Ergeb. d. exakt. Nat. wis **17**, 198 (Berlin 1938).

[6]) Daeves und Beckel, Auswertung dur Großzahlforsch. (Berlin 1942).

[7]) Beckel, Z. Unters. Leb. Mittel **66**, 1 (1938).

[8]) Koller, Graphische Tafeln zur Beurteilu statistischer Zahlen (Dresden und Leipzig 194

[9]) Czuber und Burkhardt, Die statis sche Forschungsmeth. (Wien 1938).

[10]) Wo. Ostwald und Ortloff, Kolloid- **59**, 25 (1932).

[11]) Moll, Kolloid-Z. **80**, 335 (1938).

[12]) P. Debye, loc. cit.

[13]) Eyring und Gladestone, Reaction Ra Theory (of viscous fluid).

[14]) Krenkler, Straßen u. Tiefbau, S. 3 (1949).

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

Über die Bildung von Pektingelen auf kaltem Wege

Von H. Deuel und W. Eggenberger (Eingegangen am 24. März 1950)

1. Einleitung

Die ersten Versuche zur Erklärung der Bildung von Pektingelen gehen auf Vauquelin[1]), Braconnot[2]) u. Frémy[3]) zurück. Wesentliche Fortschritte wurden dann erst von Goldthwaite[4]) erzielt, die fand, daß zur Gelierung Pektin, Zucker und Säure in bestimmten Mengenverhältnissen notwendig sind. Der Rohrzucker kann dabei auch durch andere Zucker oder Glyzerin ersetzt werden. Mit dem aus Gelen isolierten Pektin können neuerdings Gele mit unveränderten Eigenschaften hergestellt werden. Seit etwa 1920 hat man sich sehr intensiv mit der Pektingelierung beschäftigt. Nützlich erwies sich die Charakterisierung der Gelkonsistenz mit Hilfe objektiver Methoden. Ein tieferes Verständnis der Gelbildung brachte dann die Erkenntnis vom hochmolekularen Bau der Pektinstoffe[5]). Im Gel sind danach die stark anisodiametrischen Makromoleküle des Pektins zu einem feinen, dreidimensionalen Netz zusammengelagert. Bei Gelierversuchen hat man nun die verschiedensten Faktoren, vor allem auch das Molekulargewicht und den Veresterungsgrad des Pektins, systematisch variiert. Trotz der äußerst umfangreichen, einschlägigen Literatur, die bei Neukom[6]) zusammengestellt ist, ist die Pektingelierung auch heute noch als weitgehend unabgeklärt zu betrachten.

Die Geliereigenschaften der Pektine wurden bisher meist nach Aufkochen der Pektin-Zucker-Säure-Mischungen und anschließender Abkühlung studiert. Es besteht nun, wie schon seit Jahrhunderten im Prinzip bekannt ist, die Möglichkeit, Pektingele durch Mischung geeigneter wäßriger Lösungen bei Zimmertemperatur herzustellen. Douglas[7]) hat wohl als erster die Gelbereitung auf kaltem Wege exakt angegeben. Barker[8]) konzentrierte neutralisierte, pektinhaltige Apfelsäfte. Die Konzentrate konnten durch Säurezusatz dann zum Gelieren gebracht werden. Wendelmuth[9]) berichtet über die Bereitung von Fruchtgallerten durch langes Rühren ohne Erhitzung. Von Spencer[10]) wurde zur Gelierung eine Säure-Pektin- mit einer Zukker-Lösung versetzt. Ripa[11]) weist darauf hin, daß mit steigendem Veresterungsgrad des Pektins (Methylester) die zur Kaltgelierung nötige Pektinmenge abnimmt. Gelees bedeutender Festigkeit wurden von Olsen[12]) ohne Aufkochen nach Erwärmung auf 55° C und anschließender Abkühlung gewonnen. Die von Lampitt u. Money[13]) durch gewöhnliche Kochung erhaltenen Gele zeigten mit steigender Temperatur Abnahme der Festigkeit, die auf reversible Veränderungen der Netzstrukturen zurückgeführt wird. McDowell[14]) brachte nach Kochung die Pektin-Zucker-Säure-Mischungen auf verschiedene gewünschte Temperaturen und machte dabei die Beobachtung, daß innerhalb eines engen Temperaturbereiches die Geliergeschwindigkeit bei erhöhter Temperatur größer ist.

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist, die Kaltgelierung, die auch in die Praxis Eingang gefunden hat, zu studieren.

2. Versuchsergebnisse

Zunächst werden bei den Versuchen über Kaltgelierung die Konzentrationen an Pektin, Zucker und Säure variiert (Ta-

[1]) L. N. Vauquelin, Ann. chim. **5**, 92 (1790).
[2]) H. Braconnot, Ann. chim. phys. **30**, 96 (1825); **47**, 266 (1831); **50**, 376 (1832).
[3]) E. Frémy, J. pharm. chim. [2], **26**, 368 (1840); Ann. chim. phys. [3], **24**, 5 (1848).
[4]) N. E. Goldthwaite, Ind. Eng. Chem. **1**, 333 (1909); **2**, 457 (1910).
[5]) Zusammenfassung: H. Pallmann u. H. Deuel, Chimia **1**, 27 (1947).
[6]) H. Neukom, Studien über das Gelliervermögen von Pektinstoffen und anderen hochmolekularen Polyoxyverbindungen (Diss., Zürich 1949).
[7]) R. Douglas, U.S. Pat. No. 1082082 (1913).
[8]) B. T. P. Barker, s. R. Ripa[11]).
[9]) G. Wendelmuth, Kolloid-Beih. **19**, 115 (1924); Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **46**, 251 (1928).
[10]) G. Spencer, J. Phys. Chem. **33**, 1987 (1929).
[11]) R. Ripa, Die Pektinstoffe. (Braunschweig 1937) 285 ff.; H. Lüers u. K. Lochmüller, Kolloid-Z. **42**, 154 (1927); P. B. Myers u. G. L. Baker, Delaware Agr. Exp. Stat. Techn. Bull. **187** (1934); A. G. Olsen, R. F. Stuewer, E. R. Fehlberg u. M. N. Beach, Ind. Eng. Chem. **31**, 1015 (1939); H. S. Owens u. W. D. Maclay, J. Coll. Sci. **1**, 313 (1946).
[12]) A. G. Olsen, J. Phys. Chem. **38**, 919 (1934).
[13]) L. H. Lampitt u. R. W. Money, J. Soc. Chem. Ind. **56**, 290 (1937).
[14]) R. McDowell, Nature **148**, 780 (1941).

bellen 1, 2 und 3). Es wurden stets Rohrzucker und Weinsäure verwendet (s. Abschnitt 4 „Materialien und Methoden").

Tabelle 1

Kaltgelierung unter Variation der Pektin- und Säurekonzentration
Veresterungsgrad des Pektins: 72%
Zucker-%: 49
Temperatur bei Herstellung und Aufbewahrung: 20° C
Messung der Gelkonsistenz 24 Std. nach Herstellung
Tarr-Baker-Apparat

	Säure-%: 0,16 ($p_H = 2{,}3$)				Säure-%: 0,31 ($p_H = 2{,}0$)			
Pektin-%	0,16	0,24	0,32	0,40	0,16	0,24	0,32	0,40
Reißfestigkeit in cm Wassersäule	0	2	15	26	0	3	13	27

Tabelle 2

Kaltgelierung unter Variation der Säurekonzentration
Pektin-%: 0,24
Veresterungsgrad des Pektins: 72%
Zucker-%: 49
Temperatur bei Herstellung und Aufbewahrung: 20° C
Messung der Gelkonsistenz 48 Std. nach Herstellung
Tarr-Baker-Apparat

Säure-%	0,16	0,24	0,31	0,39	0,46	0,61
p_H	2,3	2,2	2,2	2,0	1,9	1,9
Reißfestigkeit in cm Wassersäule	11	22	18	15	17	20

Tabelle 3

Kaltgelierung unter Variation der Zucker- und Säurekonzentration
Pektin-%: 0,40
Veresterungsgrad des Pektins: 72%
Temperatur bei Herstellung und Aufbewahrung: 20° C
Messung der Gelkonsistenz 24 Std. nach Herstellung
Tarr-Baker-Apparat

Säure-%	0,08	0,16	0,24	0,32	0,48
p_H	2,7	2,5	2,4	2,3	2,0
Zucker-%: 42 Reißfestigkeit in cm Wassersäule	0	10	11	14	26
Zucker-%: 46 Reißfestigkeit in cm Wassersäule	9	23	33	38	34
Zucker-%: 49 Reißfestigkeit in cm Wassersäule	15	16	20	21	21

Mit steigender Pektinkonzentration nimmt die Gelfestigkeit zu (Tab. 1). Im untersuchten p_H-Intervall sind die Gele bei den höheren p_H-Werten weniger fest. Ein Vergleich von Tab. 1 und 2 zeigt, daß die Gele 48 Stunden nach Herstellung bedeutend konsistenter als nach 24 Stunden sind. Nach den Messungen der Tab. 3 sind die Gele mit dem mittleren Zuckergehalt von 46% am festesten. Beobachtungen zeigten, daß mit steigenden Konzentrationen von Pektin, Zucker oder Säure die Geliergeschwindigkeit zunimmt.

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich, daß beispielsweise mit 0,40% Pektin, 46% Rohrzucker und 0,32% Weinsäure brauchbare Gelees auf kaltem Wege herstellbar sind. Bei folgenden Versuchen (Tabellen 4 bis 7), die zum Studium des Einflusses der Temperatur auf die Kaltgelierung angestellt wurden, werden diese Konzentrationen verwendet. Bei jedem einzelnen Versuch wird die Temperatur beim Herstellen der Mischungen und beim anschließenden Aufbewahren bis zur Messung der mechanischen Geleigenschaften konstant gehalten. Die Charakterisierung der Gelkonsistenz erfolgt nach drei verschiedenen Methoden (Tarr-Baker, Jullander-Säverborn und Cox-Higby).

Tabelle 4

Kaltgelierung unter Variation der Temperatur und der Aufbewahrungsdauer
Tarr-Baker-Apparat
Pektin-%: 0,40
Veresterungsgrad des Pektins: 72%
Zucker-%: 46
Säure-%: 0,32 ($p_H = 2{,}2$)

Temperatur °C	Aufbewahrungsdauer nach Herstellung in Stunden	
	24	48
	Reißfestigkeit in cm Wassersäule	
−10	0	0
− 4	0	0
2	11	21
4	23	27
10	24	27
18	—	37
20	36	56
25	50	56
30	29	—
37	25	34
40	20	24
47	0	0

Die Geliergeschwindigkeit nahm bei den Versuchen der Tab. 4 mit fallender Temperatur stark ab. Unterhalb +10° C war 3 Stunden nach Herstellung der Mischung noch keine Gelierung zu beobachten. Bei Temperaturen zwischen 20 und 30° C durchläuft die Gelfestigkeit ein Maximum. Auch nach 48 Stunden Aufbewahrungsdauer war die Endfestigkeit noch nicht erreicht.

Tabelle 5
Kaltgelierung unter Variation der Temperatur und der Aufbewahrungsdauer
Jullander-Säverborn-Apparat
Gelzusammensetzung: s. Tabelle 4

Temperatur °C	Aufbewahrungsdauer nach Herstellung in Stunden								
	3	5	8	14,5	24	33	48	58	87
	Schermodul in Dyn/cm²								
4	—	30	135	290	475	558	623	675	805
10	—	80	216	420	630	736	870	930	1060
24	103	225	455	760	955	1050	1128	1175	1325
37	155	210	270	365	450	500	545	580	605

Der Jullander-Säverborn-Apparat eignet sich besonders gut zur Verfolgung des Gelierprozesses. An einer Probe kann kontinuierlich die Festigkeitszunahme mit der Zeit gemessen werden. Aus den Bestimmungen der Tab. 5 ergibt sich, daß mit steigender Temperatur die Geliergeschwindigkeit deutlich zunimmt. Die höchsten Schermoduln werden jedoch bei der Temperatur von 24° C erreicht. Bei längerer Versuchszeit wäre der Elastizitätsmodul der Gele noch weiter angestiegen.

Tabelle 6
Kaltgelierung unter Variation der Temperatur und der Aufbewahrungsdauer
Cox-Higby-Apparat
Gelzusammensetzung: s. Tabelle 4

Temperatur °C	Aufbewahrungsdauer nach Herstellung in Stunden	
	24	48
	Prozentuale Zusammensackung des freistehenden Gelzylinders	
2	33,0	25,8
10	26,3	24,5
20	24,6	23,6
25	24,5	23,9
30	25,6	25,0
37	29,7	28,4

Aus Tab. 6 ist ersichtlich, daß auch nach dieser Meßmethode bei 20—25° C die festesten Gele (geringste Zusammensackung der Gelzylinder unter dem eigenen Gewicht) erhalten werden.

In der folgenden Tab. 7 sind einige Resultate der Tab. 4 bis 6 zusammengestellt. Bei den Messungen mit dem Cox-Higby-Apparat werden zum besseren Vergleich die Differenzen zu 100%, die den Höhen der zusammengesackten Gele in Prozent der ursprünglichen Höhen entsprechen, angegeben. Mit allen drei Apparaten wird der Einfluß der Temperatur auf die Kaltgelierung in ähnlicher Weise erfaßt. Die festesten Gele werden bei ca. 25° C erhalten. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Geliergeschwindigkeit verlangsamt, bei höheren Temperaturen scheint sich das Gel weniger vollkommen ausbilden zu können.

Tabelle 7
Kaltgelierung unter Variation der Temperatur und der Aufbewahrungsdauer
Vergleich der drei Meßmethoden
(s. Tabellen 4, 5 und 6)

Temperatur °C	Tarr-Baker cm Wassersäule	Jullander-Säverborn Dyn/cm²	Cox-Higby Gelhöhe %
	24 Stunden nach Herstellung		
4	23	475	69,9**
10	24	630	73,7
25	50	955*	75,5
37	25	450	70,3
	48 Stunden nach Herstellung		
4	27	623	74,6**
10	27	870	75,5
25	56	1128*	76,1
37	34	545	71,6

* 24° C. ** interpoliert.

Im folgenden wird der Einfluß des Veresterungsgrades des Pektins auf die Festigkeit der Gele untersucht. Bei qualitativen Vorversuchen, die in Reagenzgläsern und bei Konzentrationsverhältnissen der Tabellen 4 bis 7 ausgeführt wurden, zeigte sich, daß bereits geringe Pektinverseifung die Gelfestigkeit deutlich vermindert. Mit Pektinen niedrigen Veresterungsgrades war besonders unterhalb 15° C die Geliergeschwindigkeit sehr gering. Bei Veresterungsgraden unter 40% war die Tendenz zur Gelierung nur noch klein. Bei den Bestimmungen der Tab. 8 und 9 wurde mit etwas konzentrierteren Mischungen als bisher gearbeitet. (Bei hohen Konzentrationen an Pektin und Zucker tritt Gelierung ohne Säurezusatz ein.)

Tabelle 8
Kaltgelierung unter Variation des Veresterungsgrades
Natriumpektinat-%: 0,35
Zucker-%: 55
Säure-%: 1,35
Temperatur bei Herstellung und Aufbewahrung: 25° C
Messung der Gelkonsistenz 48 Std. nach Herstellung
Tarr-Baker-Apparat

Veresterungsgrad des Pektinates %	Reißfestigkeit in cm Wassersäule
73,6	70
65	18
50	11
40	0

Tabelle 9

Kaltgelierung unter Variation des Veresterungsgrades des Pektins und der Temperatur
Natriumpektinat-%: 0,69
Zucker-%: 55
Säure-%: 1,35
Messung der Gelkonsistenz 48 Std. nach Herstellung
Tarr-Baker-Apparat

Veresterungsgrad des Pektins %	Temperatur bei Herstellung und Aufbewahrung 5°	25°	37°
	Reißfestigkeit in cm Wassersäule		
73,6	> 160	> 160	> 160
55	16	120	109
40	0	34	19

Bei den Messungen der Tabellen 8 und 9 nimmt die Gelfestigkeit mit fallendem Veresterungsgrad des Pektins stark ab. Wiederum werden bei ca. 25° C Gele mit maximaler Festigkeit erhalten. — Zum Vergleich wurden auch Gele gleicher Zusammensetzung, die jedoch aufgekocht und erst dann auf die gewünschte Temperatur gebracht wurden, hergestellt. Bei 25 und 37° C waren die auf kaltem Weg gewonnenen Gelees stets etwas konsistenter. Bemerkenswert ist, daß bei dem Veresterungsgrad 55% und der Temperatur von 5° C nach Kochung die Gelfestigkeit 83 cm Wassersäule (Kaltgelee 16 cm) betrug.

3. Diskussion

Die Bildung von Pektingelen ist von der Temperatur in komplizierter Weise abhängig (Temperatur-Vorgeschichte, „Hysterese-Erscheinungen"). In dem umfangreichen Schrifttum über die Pektingelierung[6]) wird die Temperatur meist wenig berücksichtigt oder nur ungenügend unter Kontrolle gehalten. Bei der Gewinnung von Pektingelen auf kaltem Wege — d.h. ohne die übliche Kochung — kann die Temperatur bei Herstellung der Mischung und während des ganzen Gelierprozesses leicht konstant gehalten werden. Die Kaltgelierung eignet sich daher zum Studium des Geliermechanismus.

Bei den vorliegenden Messungen wurden die Gele durch Mischung von Pektin-Zucker mit Zucker-Säure-Lösungen gewonnen. Da das saure Pektin bei hoher Konzentration und niedrigem Veresterungsgrad in konzentrierter Zuckerlösung schwer löslich ist, erscheint es vorteilhaft, mit den Natriumsalzen des Pektins, den Natriumpektinaten, zu arbeiten.

Für die Gelierung sind abgesehen vom Pektin noch Zusätze an Zucker (Verminderung der Hydratation?) und an Säure (Verminderung der elektrolytischen Dissoziation?) notwendig. Dadurch wird die Löslichkeit des Pektins herabgesetzt und eine Aggregation der Fadenmoleküle ermöglicht. Bei der Gelierung dürfte es hier — wie allgemein bei gelbildenden, hochmolekularen Verbindungen — zur Ausbildung dreidimensionaler Netze kommen. Bei den thermoreversiblen Pektingelen werden die Fadenmoleküle durch Nebenvalenzkräfte, deren Natur bisher nicht erfaßt werden konnte, zusammengehalten (z.B. durch Wasserstoffbrükken). Bei höheren Zuckerkonzentrationen kann sich wahrscheinlich das lockere Netz wegen zu rascher Gelierung nur mangelhaft ausbilden („curdling", „premature setting").

Im untersuchten Temperaturbereich von 0 bis 40°C nahm die Gelier geschwindigkeit mit steigender Temperatur zu. Dies dürfte für die meisten Gelierungen[16]) gelten und wurde u.a. bei Gelatine[17]), Ton[18]) und Seife[16]) festgestellt. Bei erniedrigter Temperatur ist die kinetische Energie der Makromoleküle vermindert und die Viskosität des Dispersionsmittels erhöht. Daher kommt es pro Zeiteinheit zu weniger Zusammenstößen zwischen den Makromolekülen und zur verlangsamten Ausbildung des Nebenvalenznetzes.

Schwieriger verständlich ist die Abhängigkeit der Gelkonsistenz von der Temperatur. Zunächst sei hervorgehoben, daß mit den drei verschiedenen Methoden, die zur Ermittlung der Gelfestigkeit verwendet wurden, prinzipiell die gleichen Verhältnisse beobachtet werden konnten. Die bei 25°C hergestellten Pektingele waren die festesten. Bei höheren Temperaturen können sich die Gele wohl deshalb weniger gut ausbilden, weil die Vernetzungsstellen schwächer und/oder weniger zahlreich sind. Oberhalb 50° C war keine Gelierung mehr festzustellen; das Pektin war in der Zucker-Säure-Lösung löslich. Je tiefer die Temperatur unter 25° C sank, desto langsamer erfolgte nicht nur die Gelierung, sondern desto weichere Gele wurden auch während der Beobachtungszeit gebildet. Unterhalb 0° C blieben die Mischun-

[15]) Zusammenfassungen über Gele: E. Manegold, Kolloid-Z. 96, 166 (1941); J.D. Ferry, Adv. Protein Chem. 4, 1 (1948); P.H. Hermans, in H. R. Kruyt, Colloid Science 2, 483 (Amsterdam 1949).

[16]) G.S. Hattiangdi, J. Col. Sci. 3, 207 (1948).

[17]) L. Arisz, Kolloid-Beih. 7, 1 (1915); J.H. de Boer u. C.J. Dippel, Rec. trav. chim. 52, 214 (1933); J.C. Derksen (Thesis, Amsterdam 1934).

[18]) W.K. Lewis, L. Squires u. G. Broughton, Industrial Chemistry of Colloidal and Amorphous Materials (New York 1948) 223.

gen tagelang flüssig; sie konnten jedoch durch anschließende Erwärmung auf 25° C rasch zum Gelieren gebracht werden. Vielleicht sind die bei tieferer Temperatur stärker geknäuelten Fadenmoleküle schlechter befähigt, sich zu Netzwerken zusammenzulagern.

Bemerkenswert ist noch der Einfluß des Veresterungsgrades des Pektins auf die Gelierung. Bei Veresterungsgraden unter 40% entstanden nur noch wenig feste Gele. Besonders bei tiefen Temperaturen (5° C) war die Verschlechterung der mechanischen Geleigenschaften durch die Pektinverseifung ausgeprägt. Dabei dürfte die geringere Streckung der Pektinfadenmoleküle mit fallendem Veresterungsgrad[19]) von Bedeutung sein.

4. Materialien und Methoden

Es wurde vor allem ein Apfelpektinpräparat des Handels*), dessen Zusammensetzung aus den Angaben der Tabelle 10 hervorgeht, verwendet. Der Gehalt an Reinpektin und der Veresterungsgrad wurden durch Titration[20]) bestimmt. Der Veresterungsgrad gibt die Methylestergruppen in Prozent der Gesamtkarboxylgruppen des Pektins an. Die spezifischen Viskositäten[21]) wurden mit Hilfe des Höppler-Viskosimeters an Lösungen, die 1 Milliäquivalent Gesamt-Polygalakturonsäure pro 100 ccm enthielten, ermittelt. Die Geliergrade wurden nach der Vorschrift von Stuewer, Beach u. Olsen[22]) mit dem Tarr-Baker-Jelly-Tester[23]) festgestellt.

Tabelle 10
Charakterisierung des verwendeten Pektinpräparates

Gehalt in Gewichts-%:		
Wasser		10,4%
Asche		0,6%
Reinpektin		86,0%
Veresterungsgrad des Reinpektins: 72%		
Spezifische Viskosität:		
Pektin in	0,1 n NaCl	2,52
Na-Pektat in	0,1 n NaOH	0,78
Geliergrade: 290		

Für die Gelierversuche wurden zunächst Pektin-Zucker und Zucker-Säure-Lösungen hergestellt.

Herstellung der Pektin-Zucker-Lösungen. 5 bis 10 g des Pektinpräparates wurden in einen 1-Liter-Stohmannkolben gegeben, mit wenig Alkohol angefeuchtet und unter ständigem Schütteln mit ca. 250 ccm Wasser versetzt. Zur Gewinnung einer homogenen Lösung wurde während drei Stunden geschüttelt. Zu dieser Pektinlösung wurde nun eine konzentrierte, wäßrige Zuckerlösung, die die gewünschte Menge an Rohrzucker enthielt, hinzugefügt. Anschließend wurde die Mischung kurz aufgekocht. Die klare Lösung wurde noch über Nacht geschüttelt. Schließlich wurde der Stohmannkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. — Pektin-Zucker-Lösungen geringeren Pektingehaltes wurden durch Verdünnen mit reinen Zuckerlösungen gewonnen. — Mit Pektinen niedrigeren Veresterungsgrades oder bei hohen Zuckerkonzentrationen lassen sich klare Lösungen schwer herstellen. Deshalb wurde bei einigen Versuchen anstelle von Pektin Natriumpektinat verwendet.

Herstellung der Zucker-Säure-Lösungen. Weinsäure und Rohrzucker wurden separat in wenig Wasser heiß gelöst. Die abgekühlte Säure- und Zuckerlösung wurden in ein 100-ccm-Meßkölbchen gegeben, gut vermischt und mit Wasser bis zur Marke versetzt.

Geleebereitung auf kaltem Wege. Es wurden dazu bei der gewünschten Temperatur Pektin-Zucker- und Zucker-Säure-Lösung in geeignetem Verhältnis miteinander vermischt. Die Mischungen wurden jeweils kurz und stark gerührt, in Gefäße abgefüllt, mit Paraffinöl überschichtet und bei gewünschter Temperatur aufbewahrt.

Gewinnung von Pektinen verschiedenen Veresterungsgrades. Dazu wurde das Ausgangspektin bei 0° C partiell mit verdünnter Natronlauge verseift. — 15 g des Ausgangspektins wurden in einen 1-Liter-Stohmannkolben gegeben, mit wenig Alkohol befeuchtet und unter ständigem Schütteln mit ca. 500 ccm Wasser versetzt. Es wurde dann mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Von diesen Lösungen wurden je 100 ccm in 200-ccm-Meßkolben abpipettiert und die zur gewünschten partiellen Demethoxylierung nötige Menge an 0,25 n NaOH unter Rühren zugesetzt. Nach 48 Stunden wurde nun zu jeder dieser Lösungen eine heiße, konzentrierte Zuckerlösung gegeben. Es wurde gut geschüttelt, kurz im Wasserbad erhitzt und rasch abgekühlt; die klaren Lösungen wurden hierauf mit Wasser bis zur 200-ccm-Marke verdünnt. — Für die Gelierversuche wurde zu diesen Pektin-Zuckerlösungen (mit Pektinen verschiedenen Veresterungsgrades) Zucker-Säure-Lösung hinzugegeben.

Charakterisierung der Gele. Teils wurden die Gelierung und die Geliergeschwindigkeit nur qualitativ an den in Reagenzgläsern abgefüllten Mischungen beobachtet. Die gewonnenen Kaltgelees wurden jedoch teils auch mit den Apparaten von Tarr-Baker[25]), Jullander-Säverborn[24]) und Cox-Higby[25]) auf ihre mechanischen Eigenschaften geprüft und zwar genau nach den in der Originalliteratur angegebenen Vorschriften. Diese Apparate sind von Neukom[6])[26]) beschrieben worden. — Mit dem Geltester von Tarr-

[19]) H. Deuel u. H. Neukom, J. Polymer Sci. **4**, 759 (1949); H. Deuel u. G. Huber, Helv. chim. **33**, 10 (1950).

*) Dieses Pektinpräparat wurde von der Firma Unipektin AG., Zürich, in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

[20]) H. Deuel, Ber. Schweiz. Bot. Ges. **53**, 219 (1943).

[21]) H. Deuel u. F. Weber, Helv. chim. **28**, 1089 (1945).

[22]) R. F. Stuewer, N. M. Beach u. A. G. Olsen, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **6**, 143 (1943).

[23]) G. L. Baker, Ind. Eng. Chem. **18**, 89 (1926).

[24]) S. Säverborn, A contribution to the knowledge of the acid polyuronides (Diss., Uppsala 1945).

[25]) R. E. Cox u. R. H. Higby, Food Ind. **16**, 441 (1944).

[26]) H. Neukom, Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **39**, 21 (1948).

Baker wird eine Reißfestigkeit gemessen. Man drückt unter standardisierten Bedingungen einen Stempel in das Gel und mißt mit einem Manometer den Druck in cm Wassersäule, bei dem das Gel gerade reißt. — Mit den Apparaten von Jullander-Säverborn und Cox-Higby wird dagegen die Elastizität des Gels unterhalb der Reißgrenze gemessen. Der Doppelzylinder-Apparat von Jullander-Säverborn gestattet direkt die Bestimmung des Torsionsmoduls in Dyn/cm². Mit dem Cox-Higby-Apparat ermittelt man die prozentuale Zusammensackung des freistehenden Gelzylinders unter seinem eigenen Gewicht. — Die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen ist nicht immer befriedigend. Die Art der Herstellung der Lösungen und die Rührdauer beim Mischen sind von Einfluß auf die Gelierung.

Angabe der Gel-Zusammensetzung usw. Der Gehalt der Mischungen an Rohpektin, Rohrzucker und Weinsäure wird stets in g pro 100 g Mischung angegeben. Die Konzentrationen werden als Pektin-%, Zucker-% und Säure-% bezeichnet. — Außerdem werden stets noch der Veresterungsgrad des Pektins, die Temperatur beim Herstellen und Aufbewahren der Mischung und die Zeitdauer zwischen Herstellung der Mischung und Beobachtung angegeben. Die Verwendung von Natriumpektinat anstelle von Pektin wird besonders vermerkt.

Zusammenfassung

1. Es werden Pektingele auf kaltem Wege gewonnen. Dazu werden Pektin-Rohrzucker- mit Rohrzucker-Weinsäure-Lösungen bei der gewünschten Temperatur gemischt. Die Festigkeit einiger Gele, die sich im Gehalt an Pektin, Rohrzucker und Weinsäure unterscheiden, wird bestimmt.

2. Die Gelierung wird als Funktion der Temperatur studiert. Dabei wird die Gelkonsistenz mit Hilfe der Apparate von Tarr-Baker, Jullander-Säverborn und Cox-Higby ermittelt. Die festesten Gele werden bei 25° C erhalten. Oberhalb 50° und unterhalb 0° C ist Gelbildung kaum feststellbar. — Die Geliergeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu.

3. Mit fallendem Veresterungsgrad des Pektins werden Gele verminderter Festigkeit gebildet.

4. Der Mechanismus der Gelbildung wird kurz diskutiert. Es wird auf die Bedeutung der Streckung der Fadenmoleküle mit steigender Temperatur und zunehmendem Veresterungsgrad hingewiesen.

Aus dem Staatlichen Institut für Textilchemie in Badenweiler (Vorstand: Prof. Dr.-Ing. Egon Elöd)

Zur Superkontraktion von Keratinfasern:

I. Die Schrumpfung von Roßhaaren in Natronlauge

II. Die Kontraktion alkalisch vorbehandelter Roßhaare

Von H. Zahn (Heidelberg)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 8. März 1950)

Bei der Erforschung der Struktur der Faserkeratine hat sich eine Kombination verschiedenartiger direkter und indirekter Arbeitsmethoden weitgehend eingeführt. Speakman[22]) verdanken wir einige Untersuchungsverfahren, die er mit dem Ausdruck „Mechanochemische Methoden" bezeichnet hat. Hierbei werden chemische Reaktionen an Wolle und anderen Fasern durch Messen mechanisch-elastischer Eigenschaften wie Dehnungsarbeit (Arbeit zur Dehnung der Faser um 30%), Hysterese der Dehnungs-Entdehnungskurven, axiale Kontraktion (Verkürzen der Faser nach Kochen mit einer 5proz. Natriumbisulfitlösung) und Fixierung gedehnter Haare verfolgt. Wie erfolgreich diese Forschungsrichtung sein kann, geht z. B. daraus hervor, daß Speakman und Whewell[20]) bereits im Jahre 1936 voraussagten, daß sich bei der Einwirkung von Alkalien auf Haare aus dem eingebauten Cystin stabile Thioäther bilden, welche in Form der neuen Aminosäure Lanthionin 1941 aus mit Sodalösung behandelten Keratinen isoliert werden konnten[13]).

Im allgemeinen hat sich ergeben, daß Gesetzmäßigkeiten, wie sie in der hochmolekularen Chemie an einem breiten Versuchsmaterial erschlossen wurden, zum Teil auch für Keratinfasern gelten. Z. B. bewirkt Einbau von neuen Brückengliedern zwischen die Makromoleküle eine Versteifung, Spaltung von Querbindungen eine Erweichung der Substanz. Die Erschwerung der Kontraktion von Haaren, quantitativ ausgedrückt durch Angabe der Erweichungstemperatur z. B. in einer 50 proz. Phenollösung[25-27]), kann daher zum Nachweis von Querbindungsreaktionen dienen. Die Notwendigkeit, derartige indirekte Methoden zu verwenden, geht schon daraus hervor, daß viele Brücken im Gegensatz zur Thioätherbrücke präparativ nicht isoliert werden können, weil sie bei der Hydrolyse der Fasern mit Mineralsäuren oder Alkalien rascher zerfallen als die Peptidbindungen.

1. Chemischer Mechanismus der Superkontraktion von Keratinfasern

Nach unserer Ansicht ist die Erscheinung einer axialen Kontraktion von Keratinfasern nach Behandlung mit verschiedenen Reagenzien (vgl. Tabelle 1) eine äußere Begleiterscheinung einer Zustandsänderung der Faser vom festen in den kautschukelastischen Zustand (vgl. Elöd und Zahn[11]). Die Erweichung der Keratine hängt besonders von der Temperatur und der Art des Mediums ab, in welchem die Faser behandelt wird. Mit wachsender Affinität des Reagenz zu den Peptidgruppen sinkt die Erweichungstemperatur, da die zwischenmolekulare Kohäsion überwunden wird. Man benötigt z. B. eine Temperatur von 130°, um Roßhaare in Wasser im Verlauf von 10 Minuten um 15 proz. zu verkürzen, dagegen nur noch 85°, wenn man an Stelle von Wasser eine 50 proz. Phenollösung verwendet*). Jedes Mittel, welches zwischen die Polypeptidketten einzudringen und die Nebenvalenzbrücken aufzulösen vermag, muß bei Erreichen einer bestimmten Temperatur die Keratinsubstanz erweichen. Der wichtigste Faktor ist demnach die Temperatur; begünstigende Chemikalien sind Phenol, Brenzcatechin, Resorzin, Formamid, Harnstoff sowie das kürzlich von Alexander eingehend untersuchte Lithiumbromid[1]).

Verwendet man zur Herbeiführung der Kontraktion Reagenzien, welche Cystinbindungen zu spalten vermögen, so sinkt die Kontraktionstemperatur, da nun an Stelle des normalen vulkanisierten Keratins ein partiell abgebautes SH-Keratin vorliegt, in welchem nach Spaltung zahlreicher Hauptvalenzbrücken die Ketten bereits teilweise beweglich geworden sind. Reagenzien wie Natriumbisulfit, Wasserstoffperoxyd und die kürzlich von Alexander eingeführte Peressigsäure[2]) sind besonders wirksame Superkontraktionsmittel, da sie gleichzeitig Nebenvalenzbrücken (z. B. Wasserstoffbindungen) als auch Cystinbindungen lösen. Auf diese Weise gelingt es, eine Kontraktion schon bei Zimmertemperatur herbeizuführen.

Nach unserer Auffassung gibt es keine Superkontraktion von Keratinfasern ohne Spaltung von Wasserstoffbrücken (allgemeiner Typ). Die Kontraktionen mit Cystin- oder Peptidgruppen spaltenden Reagenzien werden als spezielle, wenn auch praktisch wichtige Beispiele aufgefaßt, bei denen ebenfalls Wasserstoffbrücken gelöst werden. Die wichtigsten Beispiele für Methoden zur Erzielung von Superkontraktion bei Keratinfasern sind in der Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1
Beispiele für Superkontraktion von Keratinfasern.

Behandlung 1. Stufe	Behandlung 2. Stufe	Kontraktion %	Beteiligte Querverbindungen	Autoren
Dehnen, Dampf	Dampf	30		Astbury u. Woods [3]
—	50% Phenol, 100°	30		Zahn [26]
—	85% Formamid, 120°	30		Elöd u. Zahn [6]
—	80% Harnstoff, 129°	33	Wasserstoffbrücken	Zahn [25]
—	Sengen, Bunsenflamme	32		Schmidt [17]
—	100% Lithiumbromid, 80°	12		Alexander [1]
—	Zinkchloridlösung, 100°	30	Wasserstoffbrücken und Peptidbindungen	Harrison [12]
—	3% Salzsäure 100°	14		Zahn [25]
—	10% Schwefelsäure, 100°	14		Zahn [25]
—	5% Natriumbisulfit, 100°	30	Wasserstoffbrücken und Cystinbindungen	Speakman [22]
—	10% Rongalit, 100°	31		Elöd und Zahn [9]
—	0,2% Natriumdithionit, 100°	25,6		Brown, Pendergrass und Harris [5]
0,5 mol Natriumthioglykolat 35°, 20 Stunden	n/100 Salzsäure, 100°	28		Elöd und Zahn [6]
Chlordioxyd 20°	n/10 Salzsäure, 100°	58		Speakman [21]
5% Peressigsäure, 20°	3% Wasserstoffperoxyd, 80°	42		Zahn [25]
	Wasser 95°	41		Alexander [2]

*) Erweichungstemperaturen konnten ferner mit Formamid, Resorzin und Brenzcatechin bestimmt werden. Die Anwendbarkeit der Methode auf andere Reagenzien ist noch nicht geprüft.

2. Die Kontraktion von Roßhaaren in Natronlauge

Zu den Reagenzien, welche sowohl Wasserstoffbrücken wie Cystinbindungen zu lösen vermögen, gehört Natronlauge. Nach Lloyd und Marriott[16]) verkürzen sich Roßhaare um 6 %, wenn sie eine Stunde lang in 0,5 normale Natronlauge eingelegt werden. Konzentriertere Natronlauge bewirkt spontane Längenkontraktionen bis zu 14 %. Ferner ist bekannt, daß gedehnte Wollfasern in verdünnter, z. B. 1 proz. Natronlauge, etwa 15 Minuten eingelegt, bei einer nachfolgenden Behandlung in Wasser von 80° um 20 % kontrahieren. Die in Lauge relaxierten Wollfasern kontrahieren um 50 %, wenn man sie in kochendem Wasser nachbehandelt (Astbury und Woods[3],[23],[24])). Erst nach dieser Behandlung in kochendem Wasser erfolgt eine Umwandlung des Röntgenogramms vom α-Keratin in desorientiertes β-Keratin, das wir bei allen Beispielen irreversibler Kontraktion von Keratinfasern, die in der Hitze erfolgte, beobachteten und d-Keratin nannten (vgl. Elöd und Zahn[7]). In Bestätigung der Versuche von Lloyd und Marriot wurde gefunden, daß auch ungedehnte Keratinfasern — z. B. Roßhaare — in Natronlauge kontrahieren, wobei sich nach systematischer Untersuchung der maßgebenden Faktoren wie Konzentration der Lauge, Einwirkungsdauer und Art der Nachbehandlung eine einfache Methode zur Auslösung von Superkontraktion bei Keratinfasern ergab.

a) Methoden:

Zur Untersuchung der Längenänderungen von Roßhaaren in Natronlauge wurde die früher beschriebene Knotenmethode gewählt[27]). Die Haare wurden den definierten Behandlungen ausgesetzt, gründlich mit destilliertem Wasser ausgespült, über Nacht in ein großes Volumen Wasser eingelegt, unter Vermeidung von Spannungen frei getrocknet und die Länge zwischen den Knoten gemessen. Alle Angaben über Verkürzung der Haare beziehen sich auf den irreversiblen Effekt, der am Ende der Operationen im trockenen Zustand festgestellt wurde. Es ist bekannt, daß Keratinhaare im nassen Zustand sowohl in der Dicke wie in der Länge quellen. Die Längsquellung kontrahierter und damit desorientierter Haare kann von 0,5 bis auf 10% ansteigen und die Quellungsanisotropie abnehmen. Roßhaare wurden z. B. eine halbe Stunde mit n/10 Natronlauge auf 80° erwärmt. Die Dickenquellung nahm von 11,5 auf 38,4, die Längsquellung von 0,7 auf 11,8% zu. Die Quellungsanisotropie der unbehandelten Faser lag bei 16,4, die der alkalisch vorbehandelten Faser nur noch bei 3,2. Diese Tatsachen führen dazu, daß superkontrahierte Fasern beim Trocknen scheinbar kontrahieren, wobei es sich jedoch nicht um echte Verkürzungen des Keratingerüstes sondern lediglich um den Austritt des Quellwassers (Entquellung) handelt. Um diese Effekte auszuschalten, wurden alle Messungen im trockenen Zustand der Faser ausgeführt, so daß sich die Werte auf den irreversiblen Anteil der Kontraktion der trockenen Faser beziehen.

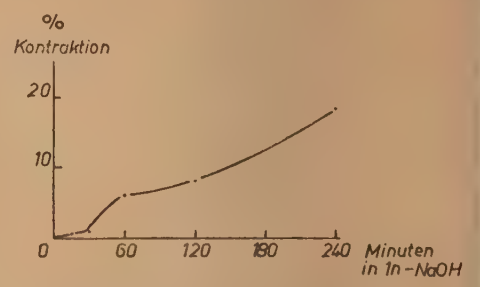


Abb. 1 Abhängigkeit der Kontraktion bei Roßhaaren von der Dauer der Einwirkung von Normal-Natronlauge

b) Zeitabhängigkeit der Kontraktion von Roßhaaren in Normal-Natronlauge.

In der Abb. 1 ist die Abhängigkeit der Kontraktion von Roßhaaren (als Ordinate) von der Dauer der Einwirkung von Normal-Natronlauge (Abszisse) wiedergegeben. Man erkennt, daß die Kontraktion nach 30 Minuten einsetzt und nach 4 Stunden einen Wert von 16,5% erreicht. Die Kontraktion von Roßhaaren in Natronlauge bei Zimmertemperatur ist demnach im Verhältnis zur Kontraktion in Bisulfit oder Phenol (vgl. Tab. 1) gering, obwohl Natronlauge sowohl Cystin- als auch Wasserstoff- und Salzbindungen zu lösen vermag. Wenn man z. B. Wolle in Normal-Natronlauge bei 5° C eine Stunde lang einlegt, spült und trocknet und den Cystingehalt nach Schöberl[18]) bestimmt, so findet man eine Abnahme von 11,1 auf 5,8%. Elöd und Zahn hatten kürzlich in dieser Zeitschrift berichtet, daß Roßhaare nach Behandlung mit Normal-Natronlauge bei 16° C in den kautschukelastischen Zustand übergehen, der am Umschlagen des thermischen linearen Ausdehnungskoeffizienten nachgewiesen wurde[11]).

c) Die Kontraktion von Roßhaaren durch eine kombinierte Natronlauge-Heißwasserbehandlung.

Es war naheliegend zu versuchen, die Kontraktion in Natronlauge durch Temperaturerhöhung zu steigern.

Diese Versuche verliefen jedoch erfolglos, da sich die Keratine beim Erhitzen in Natronlauge rasch auflösen. Um diese Auflösung zu vermeiden, mußte die Konzentration der Lauge so stark herabgesetzt werden, daß eine nennenswerte Kontraktion nicht mehr verwirklicht werden konnte.

Es gelang jedoch zu zeigen, daß mit starker Natronlauge in der Kälte vorbehandelte Roßhaare beim raschen Einbringen in siedendes Wasser stark kontrahieren. Hierzu wurden Roßhaare in Normal-Natronlauge verschieden lang eingelegt (bis zu 240 Minuten), aus der Lauge entnommen und in stark siedendem Wasser (150 cc) 20 Minuten nachbehandelt. Die Haare wurden an der Luft getrocknet und die Verkürzung gemessen.

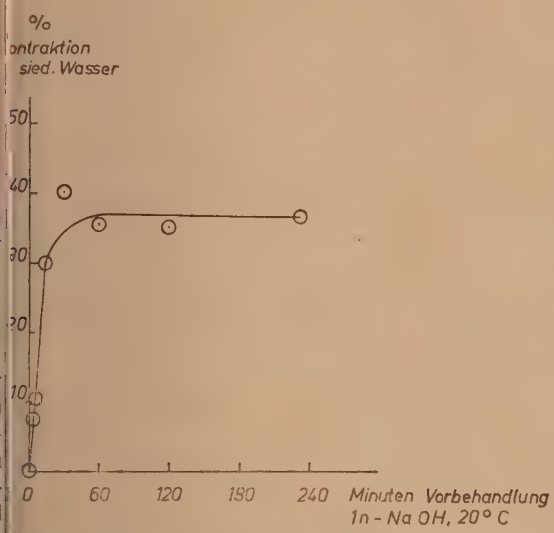


Abb. 2 Abhängigkeit der Kontraktion bei in Natronlauge relaxierten Roßhaaren in siedendem Wasser von der Dauer der Vorbehandlung

Das Ergebnis einer derartigen Versuchsreihe ist in der Abb. 2 wiedergegeben. Auf der Abszisse ist die Dauer der Vorbehandlung in Natronlauge bei Zimmertemperatur, auf der Ordinate die Kontraktion nach Erhitzen in siedendem Wasser aufgezeichnet. Zur Auslösung einer Kontraktion von 30% genügt eine Relaxationsdauer in Natronlauge von 15—30 Minuten.

Versucht man die in der Lauge relaxierten Haare durch langsames Erhitzen in Wasser zu kontrahieren, indem man z. B. das Wasser in 12 Minuten von 20 auf 100° einstellt, so findet man eine Kontraktion von nur 2,3%. Daraus geht hervor, daß es darauf ankommt, zu verhindern, daß sich die geöffneten Wasserstoffbrücken beim Auswaschen und langsamen Erwärmen wieder schließen können. Im Verlauf der Heißwasserbehandlung findet ein weiterer Cystinverlust statt. Bei Wolle wurde nach Relaxation in Lauge, wie oben beschrieben, eine Abnahme des Cystingehaltes von 11,1 auf 5,8% beobachtet. Brachte man diese Faser in kochendes Wasser, so findet man nach einstündiger Einwirkung nur noch 1,6% Cystin in der getrockneten Faser.

Weitere Versuche betrafen die Ermittlung optimaler Bedingungen für die Kontraktion von Roßhaar in Natronlauge-Wasser. Es wurde z. B. gefunden, daß die Natronlauge eine Konzentration von mindestens 0,5 normal aufweisen soll, um nach zweistündiger Einwirkung eine Kontraktion von über 20% in der Heißwasserbehandlung auszulösen (vgl. Tab. 2):

Tabelle 2

Abhängigkeit der Superkontraktion von Roßhaaren in siedendem Wasser (Dauer 10 Minuten) von der Konzentration der Natronlauge in der ersten Stufe der Behandlung (20° C, 2 Stunden)

Normalität NaOH	Kontraktion %
0,2	5,5
0,4	18,6
0,6	24,5
0,8	26,5
1,0	36,5

Ferner wurde geprüft, wie lange in Lauge relaxierte Roßhaare in siedendem Wasser nachbehandelt werden müssen, um eine maximale Kontraktion zu erhalten. Wie die Tab. 3 zeigt, erfolgt die Kontraktion bereits im Verlauf einer Minute:

Tabelle 3

Abhängigkeit der Kontraktion von in Natronlauge relaxierten Haaren (n/1 NaOH, 20° C, 15 Min.) von der Einwirkungsdauer siedenden Wassers

Dauer in Min.	Kontraktion %
1	30
2	33
4	34
8	38
16	37
32	34

Als optimale Arbeitsbedingung zur Erzielung einer Superkontraktion von Roßhaaren durch die kombinierte Natronlauge-Heißwasserbehandlung ergibt sich aus der vorliegenden Untersuchung folgende Vorschrift:

1. Stufe: Einlegen der Roßhaare in Normal-Natronlauge bei 20° C, 1—2 Stunden Dauer
2. Stufe: Überführen der relaxierten, abgetropften Haare in siedendes Wasser. Dauer 10 Minuten.

Bei Wolle bewährte sich diese Methode in einer Untersuchung von Elöd u. Zahn[8]) zum Nachweis von Brückenbindungen in Wolle nach Behandlung mit Butandiolbischlormethyläther. Die Wollfasern wurden 10 Minuten in 0,5 normale Natronlauge

bei 20° C eingelegt und 10 Minuten in kochendem Wasser nachbehandelt. Während unbehandelte Wolle nach dieser Behandlung um 49,5% kontrahierte, schrumpfte die nach Kirst[14]) stabilisierte Faser nur um 2,2%.

3. Die Verkürzung tierischer Haare nach alkalischer Vorbehandlung

In der Einleitung dieser Arbeit wurde erwähnt, wie Speakman und Whewell[20]) die Überführung von Cystin in Thioäthergruppen durch Superkontraktionsmessungen nachweisen konnten. Mit fallendem Schwefel- und Cystingehalt von Wolle durch Behandlung mit Alkalien nimmt die Superkontraktion in siedender Bisulfitlösung ab. Dieses Beispiel einer Kontraktion beruht auf einer gleichzeitigen Spaltung von Cystin- und Wasserstoffbrücken. Ist ein Teil der Cystinbindungen durch Umwandlung in die stabilen Thioäthergruppen gegen Reduktionsmittel stabilisiert, kann dieser spezielle Reaktionsmechanismus nicht mehr verwirklicht werden. Andererseits war zu erwarten, daß Kontraktionsmittel, die wie Phenol lediglich Wasserstoffbrücken spalten, auch dann noch wirksam sind, wenn ein Teil des Cystins in Lanthionin verwandelt worden ist. Tatsächlich beobachteten wir, daß mit Alkalien vorbehandelte Keratinfasern in 50% Phenol noch kontrahieren. Denselben Nachweis führte kürzlich Alexander mit Lithiumbromidlösungen[2]).

Methoden: Weiße gereinigte und entfettete Pferdeschweifhaare wurden mit der 100fachen Menge n/10 Natronlauge bei 20° C 2, 4, 6, 8, 16, 18 und 24 Stunden lang behandelt, gründlich gespült, in ein Essigsäurebad (p_H 4,0) über Nacht eingelegt, abermals gespült und getrocknet. Der Cystingehalt (Methode Schöberl[18]) wurde mit demjenigen unbehandelter Roßhaare verglichen. Superkontraktionsmessungen wurden mit folgenden Reagenzien durchgeführt: 1.) 5 proz. Natriumbisulfitlösung, 100°, 30 Minuten, 2.) 50 proz. Phenol 100°, 20 Minuten[28]), 3.) Normal-Natronlauge, 20°, zwei Stunden, Nachbehandlung in kochendem Wasser, 10 Minuten.

Wie aus der Tab. 4 und der Abb. 3 hervorgeht, nimmt die Kontraktion der alkalisch vorbehandelten Roßhaare in siedender Bisulfitlösung in Übereinstimmung mit den Befunden von Speakman und Whewell ab. In Phenol dagegen kontrahieren dieselben Haare selbst nach 24stündiger Vorbehandlung in $^n/_{10}$ Natronlauge. Ebenso war auch mit der kombinierten Natronlauge-Wasser-Methode eine Kontraktion zu erzielen. Zum Nachweis von Lanthioninbrücken

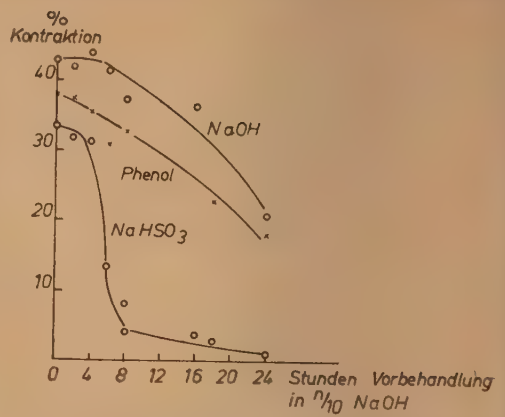


Abb. 3 Einfluß einer alkalischen Vorbehandlung (n/10 NaOH, Dauer in Stunden als Abszisse) auf die Superkontraktion von Roßhaaren in Natriumbisulfit, Phenol und Natronlauge-Wasser

Tabelle 4
Die Kontraktion von Roßhaaren nach alkalischer Vorbehandlung

Dauer der Vorbehandlung in n/10 NaOH 20° in Stunden	Cystingehalt %	Kontraktionen in % 1. Natriumbisulfit	2. Phenol	3. Natronlauge und Wasser
0	13,5	33,5	38,0	43,1
2		31,9	37,5	42,0
4	11,8	31,3	35,6	44,1
6		13,8	30,9	41,3
8	11,7	4,1	32,8	37,3
16		3,9	22,8	36,7
18		2,7		
24	9,2	1,0	18,0	20,7
in gesättigter Barytlösung (19)				
1		10,2	21,1	38,5
2		1,7	20,0	44,4
4		2,5	16,2	44,7

mit der Superkontraktionsmethode eignet sich daher die Behandlung mit Bisulfit besser als Erwärmen mit Phenol, da letzteres auch dann noch zu Kontraktionen führt, wenn ein Teil der Cystinbindungen stabilisiert worden ist. Andererseits ist erneut gezeigt, daß die Verwirklichung der Superkontraktion von Keratinhaaren in Phenol eine Cystinspaltung nicht voraussetzt.

Nach längerer Vorbehandlung nimmt auch die Kontraktion in Phenol ab. Zur Deutung dieses Befundes kommen verschiedene Faktoren in Frage, deren Diskussion zeigt, daß eine zu stark vereinfachte Deutung von Kontraktionsmessungen nicht berechtigt ist. 1. Mit fortschreitender Alkalibehandlung werden innerhalb der Keratinsubstanz Teilchen und Ketten desorientiert. Diese interne Desorientierung kann an der Abnahme der

Quellungsanisotropie nachgewiesen werden. Auch in anderen Fällen findet man eine Desorientierung von Keratinfasern bei konstanter Länge, die den kristallinen Bereich mit erfaßt und röntgenographisch nachgewiesen werden kann. Dies gilt z. B. für Behandlungen von Keratinhaaren in verdünnten Säuren bei erhöhten Temperaturen, wobei noch keine Kontraktion aufzutreten braucht*). Die Kontraktion dieser intern desorientierten Haare in Phenol und anderen Reagenzien ist stets merklich herabgesetzt in Übereinstimmung mit unserer Annahme, wonach die Tendenz zur Entropiezunahme einen wesentlichen Faktor der Kontraktion darstellt. Ein isotropes Gebilde kontrahiert nicht mehr.

2. Die Fähigkeit zu kontrahieren hängt außerdem vom Ladungszustand der Faser ab. Die Polypeptidketten der Keratine sind hochmolekulare polyvalente Ionen. Durch die alkalische Vorbehandlung kann sich der Ladungszustand ändern. Kuhn, Künzle und Katchalsky[15]) haben gefunden, daß die Moleküle einer sehr verdünnten Lösung von Polymethakrylsäure in Wasser bei Zusatz von Alkali durch die Ionisierung der Karboxylgruppen entknäuelt werden. Trotz aller Vorbehalte bei der Übertragung von Befunden an ideal verdünnten Lösungen auf einen so kompliziert aufgebauten Festkörper wie Keratin, ist eine qualitative Analogie in Betracht zu ziehen. Es war uns in einer früheren Untersuchung (Elöd und Zahn[10]) aufgefallen, daß Keratinhaare, Nylonborsten und Naturseide in Phenol bei abnehmendem p_H-Wert weniger stark superkontrahieren. Durch die positive Aufladung dieser Substanzen im sauren Medium könnten der Tendenz der befreiten Ketten, zu knäueln, elektrostatische Kräfte entgegenwirken. Über die Rolle des Ladungszustandes bei der Kontraktion von Keratinfasern haben Blackburn und Lindley[4]) kürzlich berichtet. Veresterte Wolle kontrahiert in Bisulfit weniger stark als unbehandelte Wolle, da die Ladung der Faser nach der positiven Seite verschoben ist**).

*) Roßhaar schrumpft nach 2-stündiger Kochung in n/10 H_2SO_4 um 1,0%. Die Kontraktion in Phenol ist auf 16,7% abgesunken.

**) Diese Autoren sehen in der Anziehung zwischen den polaren Seitenkettengruppen in relaxierten Fasern das auslösende Moment für die Superkontraktion, während wir den Entropieeffekt bevorzugen und diese Ansicht durch den Nachweis, daß Keratinfasern „in conditionibus contrahendi" kautschukelastisch sind, stützen konnten. Ladungseffekte spielen nach unserer Ansicht eher, wie oben beschrieben, eine negative Rolle, indem sie in geeigneten Fällen die Kontraktion verhindern.

Diese noch keineswegs geklärten Beziehungen zeigen, daß eine verringerte Superkontraktion von Keratinfasern durchaus nicht immer auf dem Einbau stabiler Querbindungen zu beruhen braucht. Vor allem gilt dies auch für das Beispiel einer Vorbehandlung mit n/10 Kaliumzyanid. Läßt man auf Menschenhaare Kaliumzyanidlösung bei 65° einwirken, so findet man nach 4 Stunden eine Kontraktion um 13,2%.

Die Superkontraktion derartig vorbehandelter Haare in Bisulfit ist nach Speakman stark herabgesetzt; dieser Effekt kann aber nicht nur auf die Umwandlung von Cystin in Lanthionin zurückgeführt werden, da die Fasern infolge der bereits im Verlauf der Vorbehandlung erfolgten Kontraktion desorientiert sind und schon aus diesem Grunde eine verringerte Kontraktionsneigung besitzen.

In einem anderen Zusammenhang wurde daher besonders betont, daß nur eine Kombination verschiedenartiger Untersuchungsmethoden in der Keratinforschung geeignet ist, chemische Reaktionen der Faser nachzuweisen. Die Superkontraktion in verschiedenen Medien wird hierbei eine große, jedoch keine ausschließliche Rolle spielen[29]).

Die Versuche wurden im Jahre 1946 zusammen mit Fräulein M. Schneider am Staatlichen Institut für Textilchemie in Badenweiler ausgeführt[25]). Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Elöd bin ich für die Förderung dieser Arbeiten zu besonderem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, daß Roßhaare superkontrahieren, wenn sie in ungedehntem Zustand in Normal-Natronlauge bei 20° 1—2 Stunden eingelegt und anschließend in siedendem Wasser 10 Minuten nachbehandelt werden.

2. Der Einfluß von chemischen Vorbehandlungen im allgemeinen und von n/10 Natronlauge im speziellen auf das Ausmaß der Superkontraktion in verschiedenen Reagenzien wird kritisch untersucht. Während alkalisch vorbehandelte Roßhaare in Übereinstimmung mit den Befunden von Speakman und Whewell in Natriumbisulfit nicht mehr kontrahieren, wurde eine beträchtliche Schrumpfung beim Erhitzen in 50 proz. Phenollösung, sowie nach Behandlung mit der unter 1. beschriebenen Methode festgestellt. Eine Abnahme der Superkontraktion bedeutet nicht immer Einbau neuer Brückenglieder zwischen die Ketten und Teilchen sondern kann auch auf einer Desorientierung der Ketten oder auf Verschiebungen in der Ladungsverteilung des Keratins beruhen.

Literaturverzeichnis

[1]) P. Alexander, Research **2**, 246 (1949).
[2]) P. Alexander, im Druck, Privatmitteilung.
[3]) W. T. Astbury u. H. J. Woods, Philos. Trans. Roy. Soc. London **232 A**, 333 (1933).

[4]) S. Blackburn u. H. Lindley, J. Soc. Dyers Colourists **64**, 305 (1948).
[5]) A. E. Brown, J. H. Pendergrass u. M. Harris, Text. Res. J. **20**, 51 (1950).
[6]) E. Elöd u. H. Zahn, Kolloid-Z. **108**, 94 (1944).
[7]) E. Elöd u. H. Zahn, Melliand Textilber. **28**, 2 (1947).
[8]) E. Elöd u. H. Zahn, ebenda **29**, 17 (1948).
[9]) E. Elöd u. H. Zahn, Textilpraxis **1949**, 27.
[10]) E. Elöd u. H. Zahn, Melliand Textilber. **30**, 17 (1949).
[11]) E. Elöd u. H. Zahn, Kolloid-Z. **113**, 10 (1949).
[12]) W. Harrison, J. Text. Inst. **28**, 110 (1937).
[13]) M. H. Horn, D. B. Jones u. S. J. Ringel, J. Biol. Chem. **138**, 141 (1941).
[14]) W. Kirst, Melliand Textilber. **28**, 169, 314 (1947).
[15]) W. Kuhn, O. Künzle u. A. Katachalsky, Helv. chim. Acta **31**, 1994 (1948).
[16]) D. J. Lloyd u. R. H. Marriott, Trans. Faradav Soc. **30**, 974 (1934).
[17]) W. J. Schmidt, Z. wiss. Biol. B. **15**, 188 (1932).
[18]) A. Schöberl u. P. Rambacher, Klepzigs Textilz. **1939**, 412.
[19]) J. B. Speakman u. H. J. Woods, Nature **132**, 709 (1933).
[20]) J. B. Speakman u. C. S. Whewell, J. Soc. Dyers. Colourists **52**, 380 (1936).
[21]) J. B. Speakman, J. Text. Inst. **32**, T93 (1941).
[22]) J. B. Speakman, J. Text. Inst. **38**, T 102 (1947).
[23]) C. S. Whewell u. H. J. Woods, J. Soc. Dyers Colourists **1946**, 50.
[24]) H. J. Woods, Nature **157**, 229 (1946); J. Coll. Sci. **1**, 407 (1946).
[25]) H. Zahn, Habilitationsschrift, Heidelberg, **1947**, unveröffentlicht.
[26]) H. Zahn, Z. Naturforsch. **2B**, 286 (1947).
[27]) H. Zahn, Kolloid-Z. **113**, 157 (1949).
[28]) H. Zahn, Melliand Textilber. **30**, 517 (1949).
[29]) H. Zahn, Textilpraxis **1950**, April.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster/Westfalen

Plastisch-elastisches Verhalten des glasigen Selens

Von Hermann Specker)*

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 21. April 1950)

Das deformationsmechanische Verhalten des Selenglases ist oftmals Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Es besitzt bei Zimmertemperatur die für Gläser typische Eigenschaft der Sprödigkeit. Eine zusammenfassende Darstellung dieser Eigenschaften findet sich bei G. Tammann[1]).

Besonders interessant sind die Untersuchungen am glasigen Selen von K. H. Meyer und J. F. Sievers[2]). Nach ihren Angaben hat das Selen in einem sehr engen Temperaturbereich (70—73° C) ausgesprochen kautschukelastische Eigenschaften J. A. Prins und W. Dekeyser[3]) untersuchten die plastischen Eigenschaften des glasigen Selens bei 70° C; nach diesen Versuchsergebnissen ist das Selen nur teilweise reversibel dehnbar.

Nach E. Jenckel und A. Kutzelnigg[4]) hat der Elastizitätsmodul des glasigen Selens bei 30° C den Wert 0,5—$1 \cdot 10^3$ kg/mm². In dieser Arbeit wird besonders auf die experimentelle Schwierigkeit hingewiesen, reproduzierbare Meßwerte zu erhalten. Selenfäden, die durch Abkühlen der Schmelzen von 350—400° C auf Zimmertemperatur hergestellt waren, zeigten ein ganz anderes mechanisches Verhalten wie die bei 70—120° C gezogenen Fäden. Unter verschiedenen Versuchsbedingungen erhält man stets völlig unterschiedliches plastisch-elastisches Verhalten. Das wird man einmal nach E. Jenckel[4]) und G. Briegleb[5]) auf die Möglichkeit verschiedener Modifikationen im Selenglas zurückführen können; ferner wird sich aber bei der bisher angewandten Versuchsmethodik, bei der das mechanische Verhalten stets an dünnen, gegossenen bzw. gezogenen Fäden untersucht wurde, bei der starken Verformung während des Versuches die Struktur des Glases in nicht übersehbarer Weise ändern oder Kristallisation eintreten. Auch bei tieferen Temperaturen findet, worauf besonders W. Dekeyer und J. A. Prins[6]) sowie S. R. Das und K. Das Gupta[7]) hinweisen, bei mechanischer Beanspruchung eine sehr stark beschleunigte Umwandlung des Selenglases in metallisches Selen statt.

Diese möglichen Unsicherheiten wurden durch die hier benutzte Versuchsmethode dadurch zu vermeiden gesucht, indem die elastisch-plastischen Eigenschaften nicht durch Dehnung an dünnen Fäden untersucht wurden, sondern durch Druckverformung an Körpern mit großer Belastungsfläche (1 cm²). Nach dieser Methode ist die Verformung und die im Prüfkörper hervorgerufene Spannung nur gering.

*) Vorläufige Mitt.: H. Specker, Kolloid-Z. **114**, 109 (1949).

[1]) G. Tammann, Der Glaszustand (Leipzig 1933).
[2]) K. H. Meyer und J. F. Sievers, Naturw. **25**, 171 (1937).
[3]) J. A. Prins und W. Dekeyser, Physica [2] **4**, 902 (1937).
[4]) E. Jenckel und A. Kutzelnigg, Kolloid-Z. **84**, 267 (1938).
[5]) G. Briegleb, Z. phys. Chemie, Abt. A, **144**, 321, 340 (1930).
[6]) W. Dekeyer und J. A. Prins, Physica [2] **6**, 1009 (1939).
[7]) S. R. Das und K. Das Gupta, Nature **143**, 165 (1939).

Experimentelles

Zur Durchführung der Messungen stand das Höppler-Konsistometer zur Verfügung [vgl. Philippoff, Viskosität der Kolloide, Handb. der Kolloidwissenschaften in Einzeldarstellungen Bd. IX, (Dresden 1942), S. 91]. Mittels der dem Instrument beigegebenen Elastometereinrichtung können Elastizitätsmessungen an zylindrischen Probekörpern im Druckversuch durchgeführt werden. Ein Nachteil des Instrumentes für quantitative Messungen besteht darin, daß die elastische Rückfederung stets unter der Restbelastung von 25 g gemessen wird. Durch eine geringfügige Verbesserung konnte sie auf 6,2 g vermindert werden. Allerdings ist auch diese Endbelastung noch nicht klein genug, um bei stärkerer Erweichung der Gläser streng quantitative Ergebnisse zu erhalten. Dadurch erhalten die hier angeführten Meßwerte bei höheren Temperaturen eine kleine Unsicherheit. Doch die hier angegebenen Versuchsergebnisse waren gut reproduzierbar. Eine andere Apparatur, die der Problemstellung günstiger gewesen wäre, stand leider aus zeitbedingten Gründen nicht zur Verfügung.

Selen reinst nach Kahlbaum wurde nach den bekannten Methoden nochmals besonders gereinigt. Für die Versuche wurde es noch eine Stunde auf 450° erhitzt und dann in die für die Meßapparatur benötigte Form gegossen. Letztere bestand aus einem 1 cm dicken Messingblock mit mehreren zylindrischen Bohrungen von 1 cm² Querschnitt. Auf glatte planparallele Oberflächen wurde besonderer Wert gelegt.

Bei sehr genauer Einhaltung der Bedingungen zur Herstellung der Prüfkörper hatten die gefundenen Werte eine maximale Streuung von 18%. Eine Änderung der Abkühlungsgeschwindigkeit, Erhitzungstemperatur, Erhitzungsdauer, vorhergehende mechanische Beanspruchung usw. ergab Unterschiede in den gemessenen Werten von mehr als 50%. Es erwies sich deswegen als notwendig, unter möglichst gleichen Bedingungen die Prüfkörper herzustellen.

Eigene Versuche

Zunächst erschien es von besonderer Bedeutung, in einer großen Anzahl von Versuchen das deformationsmechanische Verhalten des glasigen Selens in Abhängigkeit von der Temperatur und Belastungszeit festzulegen. In Abb. 1 ist die maximale Rückfederung unter der Restbelastung von 6,2 g bei verschiedener Temperatur und Belastungszeit aufgetragen. Die für diese Geraden in die Abbildung eingezeichneten Meßpunkte sind bei höheren Temperaturen Mittelwerte aus mindestens 10 Einzelbestimmungen.

Es bestand keine Möglichkeit, experimentell die Rückfederung bei sehr kleinen Belastungszeiten zu bestimmen. Man wird hier aber, da die Werte der apparativ faßbaren logarithmisch aufgetragenen Meßpunkte auf einer Geraden liegen, diese Geraden über 0,1 sec Belastungszeit verlängern können. Man erhält so als Kenngrößen für die gemessenen Geraden die für die höheren Temperaturen nicht mehr erfassbaren Zeiten für vollkommen reversible Rückfederung. Werden die so gefundenen und unter gewissen Einschränkungen berechneten Zeiten für vollkommene Rückfederung in Abhängigkeit von der Temperatur eingetragen, dann ergibt sich die in Abb. 2 dargestellte Gerade.

Diskussion der Ergebnisse

Aus den Abb. 1 und 2 geht mit großer Sicherheit hervor, daß das Selenglas zwischen 35 und 85° C seine elastisch-plastischen Eigenschaften kontinuierlich ändert. In diesem Temperaturbereich ist irgendein bevorzugtes Temperaturintervall für ausgesprochen kautschukelastische Verformung nicht nachzuweisen. Trotz der bereits erwähnten apparativen Unsicherheit der benutzten Meßapparatur durch die Restbelastung von 6,2 g, die sich bei stärker wer-

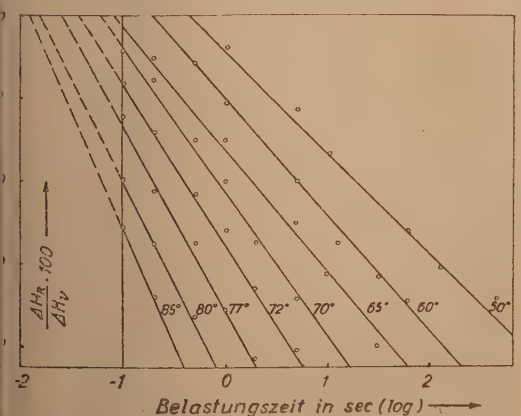


Abb. 1 Rückfederung des Selenglases in Abhängigkeit von der Belastungszeit (Belastung 1 kg/cm², Rückfederung nach 60 sec.)

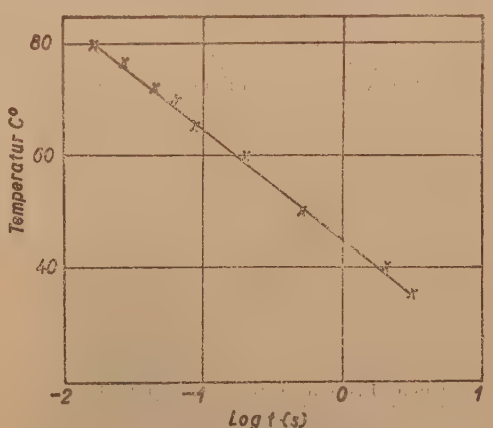


Abb. 2 Reversible Rückfederung in Abhängigkeit von der Temperatur beim Selenglas

dender Erweichung natürlich immer mehr auswirkt, hätte eine Unstetigkeit der elastischen Eigenschaften in dem untersuchten Temperaturbereich erfaßt werden müssen. Man wird den Schluß ziehen dürfen, daß das unter besonderen Versuchsbedingungen von K. H. Meyer und J. F. Sievers[2]) gefundene eingangs erwähnte eng begrenzte Hochelastizitätsintervall zwischen 70 und 73°C für das glasige Selen keine allgemein gültige Bedeutung hat und nur aus den besonderen Versuchsbedingungen erklärt werden kann. Nach dieser Versuchsanordnung, bei der aus Selenglas unter Wasser Fäden gezogen und gedehnt wurden, lassen sich aus dem immer mehr erweichenden Glas ab etwa 70° C besonders leicht dünne Fäden ziehen. Liegt die Dehnungszeit noch innerhalb der Größenordnung der bei dieser Temperatur bestehenden Relaxationszeit, dann wird natürlich die Dehnung teilweise reversibel sein. Das ist aber bei jeder Temperatur oberhalb des Erweichungspunktes, wie aus Abb. 1 hervorgeht, in Abhängigkeit von der Belastungszeit teils mehr, teils weniger der Fall. Oberhalb 73°C wird aber durch die Gleichrichtung der Kettenmoleküle im Selenglas durch die bei der Dehnung der dünnen Fäden vorhandenen starken Verformung die Kristallisationsgeschwindigkeit außerordentlich erhöht. Hierbei verläßt man aber den Glaszustand; es liegen dann völlig andere Verhältnisse vor.

Durch die eigene Versuchsanordnung ist die Deformation und damit die hervorgerufene Spannung im Prüfkörper verhältnismäßig gering. Eine Kristallisation durch mechanische Beanspruchung findet nicht statt; aus dem Grunde fügen sich auch die Werte über 73° C gut in die in Abb. 2 dargestellte Gerade ein.

Zusammenfassung

1. Das (sehr enge) Hochelastizitätsintervall des Selenglases läßt sich bei anders gewählten Versuchsbedingungen nicht bestätigen. Die mechanischen Eigenschaften des glasigen Selens ändern sich kontinuierlich zwischen 35 und 85° C.

2. Das deformationsmechanische Verhalten des Selens ist weitgehend von der „Vorgeschichte" der Prüfkörper abhängig. Die bereits von E. Jenckel[4]) beobachteten, schlecht reproduzierbaren Verformungseigenschaften lassen sich z. T. aus verschiedener thermischer oder mechanischer Vorbehandlung, z. T. aus der angewandten Versuchsmethodik erklären.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Chem. Institut der Universität Bonn und dem Hygienischen Institut der Universität Göttingen

Die Vortäuschung von Unterfraktionen bei der quantitativen Elektrophorese durch elektroosmotische Störungen

Von H. J. Antweiler und H. Engelhard

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 26. Mai 1950)

Bei der elektrophoretischen Analyse der Serumproteine zeigt der Kathodenschenkel im Bereich der β-Globulinfraktion eine auffallende Anomalie, die in der angelsächsischen Literatur als „β-disturbance" bezeichnet wird.

Eigene Untersuchungen zeigten, daß auch der Anodenschenkel im β-Globulinbereich eine Störung aufweist, die eine Aufspaltung in Unterfraktionen (β_1, β_2) vortäuschen kann. Beide Störungen werden durch eine elektroosmotisch bedingte Strömung der Flüssigkeitsschichten an der Gefäßwand verursacht.

Diese Flüssigkeitsströmung am Küvettenrand entsteht dadurch, daß entsprechend dem ζ-Potential der Glaswand die Randflüssigkeit in Richtung der Kathode strömt und die Mittenflüssigkeit — dem hydrostatischen Ausgleich entsprechend — zur Anode fließt. Das ζ-Potential wird durch steigende Proteinkonzentration und hierdurch bedingte erhöhte Beladung der Glaswand mit Proteinmolekeln verringert und verursacht entsprechend der unterschiedlichen Proteinkonzentration im Trennrohr unterschiedliche Geschwindigkeiten. Je geringer der Dichteunterschied zwischen der strömenden Randlösung und der Lösung in der Trennrohrmitte ist, desto größer sind die transportierten Flüssigkeitsmengen.

An den Stellen, an denen sich das ζ-Potential in der Strömungsrichtung verringert (Anodenschenkel), muß sich die Randflüssigkeit vom Rand ablösen und im Mittenraum das elektrophoretisch verursachte Konzentrationsgefälle aufweitend stören; im Kathodenschenkel, wo das ζ-Potential in Richtung der Randströmung ansteigt, wird sich die strömende Randflüssigkeit aus dem Mittelraum ergänzen und das ursprüngliche Konzentrationsgefälle verengend stören. In der Konzentrationsgradienten-Wanderungsstreckenkurve (Philpot-Svensson) wird sich dieser Effekt derart bemerkbar machen, daß im Anodenschenkel der ursprüngliche Gipfel einer Fraktion in mehrere Gipfel (zwei Gipfel, wenn der Einbruch symmetrisch und drei Gipfel, wenn der Einbruch unsymmetrisch [seltener] erfolgt) aufweiten und hierdurch Unterfraktionen vortäuschen; im Kathodenschenkel muß sich der ursprüngliche Gipfel unter Bildung eines zweiten aufgesetzten Gipfels verengen (β-disturbance). An den Einbruch- bzw. Sogstellen der Randflüssigkeit muß sich ein erheblicher waagerechter Konzentrationsgradient nachweisen lassen.

Die Störung zeigt sich vornehmlich bei den β-Globulinen; wahrscheinlich deswegen, weil diese durch ihren lipoiden Charakter kaum an der Glaswand absorbiert werden. Sie zeigt sich außerdem vornehmlich im Kathodenschenkel: hier ist der Globulinbereich von den Albuminen getrennt und es liegt eine genügend niedrige Gesamteiweißkonzentration vor.

Mit dieser Deutung der β-disturbance und der β-Aufweitung in mehrere Komponenten decken sich folgende Beobachtungen, die an der Makroelektrophoreseapparatur (Trennraumquerschnitt 3,5 · 35 mm; Wanderungsstrecke der Albumine 60 mm) und der Mikroelektrophoreseapparatur (1·5 mm; 8 mm) gemacht wurden:

1. Je höher die Proteinkonzentration, desto weniger ausgeprägt sind die Störungen: Starke Beladung der Glaswand mit Proteinen und große Dichteunterschiede zwischen Rand und Mitte.
2. Die Störung beider Schenkel kann durch Beladen der Glaswand mit einem oberflächenaktiven Stoff (Tylose, Seife) weitgehend unterdrückt werden: das ζ-Potential der Glaswand und damit die β-disturbance sind dann weitgehend von unterschiedlichen Proteinkonzentrationen unabhängig.
3. a) Im β-Globulinbereich zeigt sich häufig über ein bis zwei Meßpunkte hinweg eine Verschmierung des Interferenzspektrums
   b) Die Lammaufnahmen der Makroelektrophorese zeigen vornehmlich im β-Globulinbereich des Kathodenschenkels eine stark bikonvexe Verzerrung (s. Abb. 1): beide Beobachtungen beweisen die Existenz eines störenden waagerechten Konzentrationsgradienten.
4. Nach Beendigung des Versuches flachen die Gipfel der β-disturbance (Svensson aufnahme) wesentlich schneller ab, als die Gipfel der Albumin- und Globulinfraktion: der diffusionsbedingte Konzentrationsausgleich erfolgt bei den Albumin- und Globulinfraktionen nur in der Senkrechten, bei der β-Störung erfolgt er durch das hier vorliegende waagerechte Konzentrationsgefälle auch in der Waagerechten und somit wesentlich schneller.
5. Gipfelaufteilung und Gipfelverengung erfolgen bei der β-Fraktion nicht allmählich während der Trennung, sondern etwas diskontinuierlich: es wird vornehmlich der Mittelraum beobachtet und meist ist der Randraum optisch ausgeblendet; die Störung erfaßt aber zuerst die randnahen Zonen und ist erst nach einiger Trennzeit in der Mitte zu beobachten.

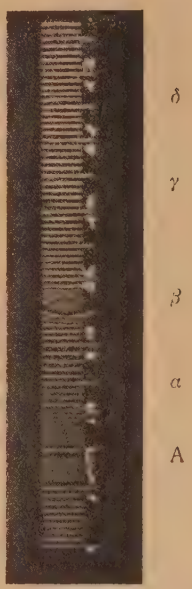


Abb. 1 Elektrophorese Serum I 28. 2. 50 absteigend Lamm Aufnahme

Diese Beobachtungen lassen es zweckmäßig erscheinen, daß

1. das ζ-Potential der Küvettenwand durch Vorbehandlung mit einem oberflächenaktiven Stoff gleichmäßig herabgedrückt wird.
2. Analytische Trennungen sollen in ziemlich konzentrierten Proteinlösungen (1—2 proz.) vorgenommen werden, obwohl in diesen konzentrierten Lösungen die angezeigten Scheinkonzentrationen eine größere systematische Abweichung von den wahren Konzentrationen zeigen als in verdünnten Proteinlösungen.
3. Wanderungsstrecke und Wanderungszeit sollen nicht größer gewählt werden, als zu einer sicheren analytischen Auswertung erforderlich ist.
4. Unterfraktionen sollen nur dann angegeben werden, wenn sie trotz unterschiedlicher Vorbehandlung der Küvette voll reduzierbar erscheinen und der Nachweis erbracht ist, daß ein waagerechter Konzentrationsgradient nicht vorlag. Es sei denn, daß die Trennung in Unterfraktionen präparativ erwiesen wird.

Wissenschaftliche und technische Sammel-Berichte

Zur Phänomenologie der Kryolyse*)

Von Hans Leichter (Gmelin-Institut, Clausthal-Zellerfeld)

(Eingegangen am 17. Februar 1950)

Wenn man eine im Sinne der Chemie echte Lösung einer tiefen Temperatur aussetzt, so gehen eine Anzahl von physikalisch-chemischen Veränderungen vor sich, die bedingt werden durch die Temperaturkoeffizienten aller physikalischen Größen, die den ursprünglichen Zustand der Lösung charakterisieren. Alle diese Veränderungen sind durch klassisch gewordene Arbeiten u. a. von van't Hoff und Tammann — um nur einige Namen zu nennen — thermodynamisch beschreibbar und werden bestens beherrscht. Nach dem Auftauen der Lösung wird in jedem Falle — gleichgültig ob langsame oder rasche Abkühlung erfolgte — der ursprüngliche Zustand wieder vorhanden sein, ohne daß irgendwelche Veränderungen nachweisbar sind.

*) *Herrn Prof. Dr. F. F. Nord, Fordham-University, New York, zum 9. August 1949 gewidmet*

Grundsätzlich anders gearteter Natur aber ist die Tieftemperatur-Einwirkung, wenn in der Lösung Teilchen von kolloiden Dimensionen vorliegen. Hier kann der Einfluß der Kälte ein vielfältiger sein, und Faktoren wie Gefrierdauer, Tiefkühlgeschwindigkeit u. a. m. sind für tiefgehende Veränderungen überwiegend irreversibler Natur von prinzipieller Bedeutung.

Die Kenntnis des Verhaltens solcher Lösungen ist nicht nur für einige spezielle Disziplin der physikalischen Chemie von Bedeutung, sondern besitzt auch einen erheblichen praktischen Wert. In diesem Zusammenhang sei nur an die Aufgaben der heute bereits weit entwickelten Tiefkühltechnik erinnert, die im wesentlichen darin bestehen, einen jahreszeitlich bedingten Massenanfall wertvoller Nahrungs- und Genußmittel über größere Zeiträume frisch und genußfähig zu erhalten und in diesem Zustande über größere Entfernungen zu transportieren. Weiter sei auf eine viel tiefer gehende und umfassendere Kältewirkung hingewiesen: es ist eine alte Erfahrung, daß nach einem strengen und anhaltenden Winter Acker und Felder eine gesteigerte Fruchtbarkeit aufweisen. Auch ist allgemein bekannt, daß außergewöhnliche und anhaltende Kälteeinwirkung schwerste zu Katastrophen führende Schäden im Pflanzen- und Tierreich verursachen. In diesem Falle führt der Vorgang des Gefrierens zum Tode durch Erfrieren.

Rund 135 Arbeiten sind in etwa 125 Jahren zur Klärung aller dieser Fragen und Zusammenhänge durchgeführt worden. Vergegenwärtigt man sich den Inhalt dieser Publikationen und versucht man den Fortschritt in der Erkenntnis bis zum heute geltenden Stande herauszuarbeiten, so lassen sich im wesentlichen vier große Linien der Entwicklung aufzeigen:

1. Eine Anzahl von Arbeiten, und zwar handelt es sich hier um die ältesten, dienten der Erforschung der Oekologie an Pflanzen und Tieren. Sie reichen weit in die Zeit hinein, in der die Naturwissenschaftler noch nichts von kolloid-chemischen Vorgängen wußten.

2. Nach der Entdeckung der kolloid-chemischen Phänomene wurde zur Erforschung ihrer Eigentümlichkeiten die tiefere Temperatur vielfach als Hilfsmittel herangezogen, um zur Erkenntnis der physikalischen und chemischen Natur der kolloid verteilten Substanz beizutragen. Bei der Durchführung dieser Arbeiten war also die Kälteeinwirkung nur Mittel zum Zweck.

3. Während des ersten Weltkrieges wurden eine Anzahl von Untersuchungen eingeleitet, die den Zweck verfolgten, Aufklärung über das Verhalten von Nahrungs- und Genußmitteln bei tieferen Temperaturen zu verschaffen mit dem Endziel, die Tiefkühlung als Konservierungsverfahren bei der Lebensmittelstapelung heranzuziehen.

4. Die vierte Gruppe dieser Arbeiten wurde eingeleitet durch eine im Jahre 1927 von F. F. Nord gemachte Beobachtung: eine zellfreie Zymaselösung, die zufällig tiefen Temperaturen ausgesetzt war, wies nach dem Auftauen eine gesteigerte Wirksamkeit ihrer enzymatischen Tätigkeit auf.

Damit ist in großen Zügen ein Überblick gegeben.

Der erste Chemiker, der sich der Tieftemperatur zur Erforschung der Kolloidnatur bediente, war W. Muthmann (1887).[1]) Bei der Reduktion von Silbernitrat im H_2-Strom erhielt er einen Körper, der in Wasser mit roter Farbe löslich war und der der Frostwirkung ausgesetzt, nach dem Auftauen eine tiefschwarze und undurchsichtige Färbung zeigte. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt zwei Jahre später Ljubawin.[2]) Tammann, der diese Arbeit referiert, schreibt u. a. „daß niemals das Kolloid in der Schmelze vollständig fehlte". Einen wertvollen Beitrag liefert 1890 Prange[3]), der zu der Feststellung gelangt, daß Metallflocken, die auch sonst schwer zu peptisieren sind, beim Auftauen nur schwer wieder in Lösung gebracht werden können.

Die Frage der Anwendbarkeit der damals von Beckmann eingeführten kryoskopischen Methode der Molekulargewichtsbestimmung auf kolloide Lösungen stellt das Problem ihres Verhaltens bei tieferen Temperaturen erneut zur Debatte (Linder und Picton, 1892—95).[4]) Auch Bredig prüft 1898 die Kälteempfindlichkeit seiner Präparate und konstatiert wie Linder und Picton einen glatten Ausfall von Silber und Gold. Dieses Verhalten, das im Widerspruch zu den anderen Befunden steht, wird erst Jahrzehnte später durch die Arbeiten von Thomas und Frieden[5]) und von Pennycuick[6]) verständlich. Die beiden erstgenannten Forscher machten bei Gefrierversuchen die grundlegende Feststellung, daß beim Graham-Sol der überwiegende Teil der darin enthaltenen Cl-Ionen an den Flokken haften bleibt, während beim Bredig-Sol der aktive Elektrolyt-Gehalt von den kolloiden Teilchen getrennt wird. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, werden auch die Befunde von Linder und Picton — irreversible Ausflockung — verständlich. Wahrscheinlich waren ihre Präparate elektrolytarm, ein Zustand, der im Hinblick auf ihr Ziel-Molekulargewichtsbestimmung — angestrebt und offenbar erreicht wurde. Winter[7]) beobachtet 1905 am gelben Arsentrisulfid unter Kälteeinfluß den Fall einer Modifikationsumwandlung. Vier Jahre später schlägt Bruni[8]) vor, das Verhalten von Gelen beim Gefrieren zur Unterscheidung von „umkehrbaren" und „nicht umkehrbaren" Kolloiden zu benutzen. In diese Jahre fallen auch Beobachtungen von H. W. Fischer und Bobertag (1908/9)[9]), die zu folgenden Feststellungen gelangten: „Liqor ferri dialysati, eine tief dunkelbraune elektrolytempfindliche Flüssigkeit, wird beim Auftauen auch wieder klar, zeigt aber das Tyndall-Phänomen bedeutend stärker als vorher."*) In einigen Arbeiten (1907) untersucht Lottermoser den Bildungsvorgang von Hydrosolen und Hydrogelen und bedient sich dabei der Kälteempfindlichkeit dieser Körper. Der Einfluß der Elektrolyte wird auch in Untersuchungen von Gutbier und Flury (1908) klar erkannt. In Übereinstimmung mit Lottermoser formulieren sie ihre Ergebnisse: Elektrolytarmut ist gleichbedeutend mit Gelatinierung beim Ausfrieren. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt R. Emslander[11]) (1913) an Suspensoiden. Gutbier[12]) und Mitarbeiter haben das Verhalten von Selensolen beim Gefrieren (1920/22) studiert und einige Widersprüche geklärt. Auch wird von ihnen bereits der Einfluß der Gefrierdauer erkannt. Ferner wird die Feststellung gemacht, daß die Form des Versuchsgefäßes nicht ohne Einfluß auf den Effekt ist. Wenn man die Fülle des vorstehend dargelegten Tatsachenmaterials vom Standpunkt des chemischen Aufbaus der Präparate betrachtet, so wird man die Feststellung treffen, daß das Dis-

*) Die ältere Literatur ist in einem in dieser Zeitschrift von H. W. Fischer[10]) veröffentlichten Sammelreferat bis zum Jahre 1910 zitiert.

ersionsmittel in fast allen Fällen mehr oder weniger reines Wasser war. Es ist daher von Interesse festzustellen, unter welchen Bedingungen Wasser nicht selbst in kolloides Eis übergeht, und wie das erhalten dieses Kolloids aussieht. P. v. Weimarn[13]) und Wo. Ostwald[14]) sind in den Jahren 1910/11 durch Überlegungen und Experimente der Lösung dieses Problems nachgegangen. Für die hier dargelegte Entwicklung sind folgende Ergebnisse von Bedeutung: je langsamer die Abkühlung, um so besser die Ausbildung des Kolloids. Der Dispersitätsgrad steigt mit der Wärmeleitfähigkeit des Materials der Versuchsgefäße. Zusätze von Schutzkolloiden verringern die Kondensationsgeschwindigkeit. In nicht vorgekühlten Gefäßen arbeiten, ist gleichbedeutend mit der Anwendung einer kleineren Abkühlungsgeschwindigkeit. Damit sind im wesentlichen die Ergebnisse an rein präparativen Substanzen kolloidchemischer Natur wiedergegeben.

Umfangreicher sind die Befunde im Bereich des Organischen, die am lebenden Material von Tier und Pflanze erzielt wurden. Nicht mehr alle Arbeiten sind für die Beurteilung der Entwicklung auf diesem Gebiete von Bedeutung. Da das Wasser im Haushalt der Pflanzen in jeder Hinsicht eine überragende Rolle spielt, so steht das Schicksal dieser Substanz unter dem Kälteeinfluß im Vordergrunde der Fragestellung. Auch werden in dieser Zeit Untersuchungen angestellt, die Klarheit darüber bringen sollen, wann ein Organismus nach der Frosteinwirkung lebendig bleibt oder abstirbt. Zwei Arbeiten aus dieser Zeit der Entwicklung verdienen Beachtung. In ihnen sind bereits Ergebnisse enthalten, die Nord ein halbes Jahrhundert später exakt konstatierte. H. Hoffmann schreibt 1867 in seiner Arbeit „Zur Naturgeschichte der Hefe": „Durch Gefrieren wird das Leben nicht vernichtet. Von Schuhmacher 1874 an der Alkoholhefe angestellte Untersuchungen erschließen bereits Einzelheiten: „Es ergab sich, daß das Volumen der gefrorenen und dann aufgetauten Hefezellen sich verringert hatte." In diesem Zusammenhang ist auch die Dissertation von Bartetzko (1908) von Interesse. Für die hier dargelegte Entwicklung sind folgende Ergebnisse von Bedeutung:

1. Der Eistod tritt dann ein, wenn beim Gefrieren der Nährlösung ein spezifisches Temperaturminimum erreicht wird.

2. Der Kältetod kann auch ohne Eisbildung eintreten.

In diese Zeit fallen auch Beobachtungen, nach denen bei bestimmten Pflanzenarten gewisse Wechselvorgänge eine Kälteresistenz bedingen, z. B. die herbstliche Glykose-Umbildung überwiegender Stärkemengen bei bestimmten Baumsorten. Auch Sidfors weist 1907 auf die Herbstverzuckerung der Stärke und ihre Regeneration im Frühjahr hin. In Zuckerlösung ernährte Blätter überstanden die Tieftemperaturbehandlung im Gegensatz zu solchen im reinen Wasser gezogenen. Auch ist zweifellos die Gefahr der Frostwirkung bei Pflanzen mit Stengel oder Nadelstruktur einzelner Teile nicht so groß, wie man vermutet. Bereits Sorby fand 1859, daß Wasser in Kapillaren selbst bei —15 Grad nicht gefriert. Auch Gutbier und Wo. Ostwald haben diesen Effekt beobachtet. Hier kann ein sinnvolles Hauptprinzip nach bekannten Gesetzen eine Schutzwirkung zur Entfaltung bringen. H. W. Fischer, dem viele Beobachtungen auf diesem Gebiete zu verdanken sind, entwickelt im Anschluß an gewisse Überlegungen van Bemmelens über das Austrocknen von Gelen die heute etwas mechanistisch anmutende Vorstellung, den Gefriertod durch einen Austrocknungsprozeß verständlich zu machen. Sicher ist das von ihm postulierte für jeden Körper charakteristische Tieftemperaturminimum, bei dem unter Einhaltung anderer Bedingungen eine irreversible Zustandsänderung eintritt. Diese Auffassung deckt sich auch mit den Befunden von Mez, der den Nachweis erbrachte, daß Pflanzen, in denen Eisbildung erfolgte, erst dann den Gefriertod erleiden, wenn sie unter ein gewisses Minimum, das für verschiedene Pflanzen ein verschiedenes ist, abgekühlt werden.

Wenige Jahre später setzten — während des ersten Weltkrieges — auf diesem Gebiet die Arbeiten ein, die der Erforschung der Kälteeinwirkung auf Nahrungs- und Genußmittel dienten. Wenn auch die ausschließlich von R. Plank[15]) und seinem Kreis (R. Heiss)[16]) geleisteten Untersuchungen darauf abgestimmt waren, die Anwendungsbedingungen der Kälte als Konservierungsmittel zu erforschen, so verdankt man doch diesen Befunden wertvolle Erkenntnisse allgemeiner Art. Nicht nur das Verhalten des Kühlgutes als solches in Abhängigkeit von der angewendeten Tieftemperatur wurde studiert, sondern auch Phänomene subtilerer Art wie Wärmeleitfähigkeit des Kühlgutes, der Gefäßwände, Abhängigkeit des Tiefkühleffektes von der Gefrierdauer und von der Tiefkühlgeschwindigkeit wurden erforscht und durch hierfür entwickelte Ansätze der quatitativen Abschätzung zugänglich gemacht. Diese Arbeiten, die bis etwa 1940 fortgeführt wurden, haben letzten Endes die wissenschaftlichen Grundlagen für die Einführung der Tiefkühlkonservierung in die Praxis geliefert.*)

Im Jahre 1927 machte F. F. Nord gelegentlich eines Studienaufenthaltes in Amerika die bereits erwähnte Beobachtung, daß eine zellfreie Zymaselösung, die zufällig tiefen Temperaturen ausgesetzt war, nach dem Auftauen nicht unwirksam war, sondern im Gegenteil eine gesteigerte enzymatische Tätigkeit aufwies. Bei einem eingehenden Studium der Eigenschaften dieser Lösung ergab sich parallel mit der Wirksamkeitssteigerung ein Anstieg der Oberflächenspannung und ein Absinken der Viskositätswerte. Daß in Lösung befindliche Kolloide unter dem Einfluß tieferer Temperaturen aggregieren, und daß diese Aggregation bis zur Koagulation führen kann, war früher schon oft beobachtet worden.

Der Fortschritt in der Erkenntnis lag in der Nordschen Entdeckung zunächst darin begründet, daß man unter dem Einfluß tiefer Temperaturen auch kolloide Teilchen zerkleinern kann, und daß die erzielten Aggregation-Desaggregations-Effekte Funktionen der gewählten Tieftemperaturbedingungen sind. Diese Feststellungen wurden der Ausgangspunkt einer neuen Forschungsrichtung, die nach einem Vorschlag von Nord unter dem Namen Kryolyse in die Literatur eingegangen ist. Man versteht hierunter die Tieftemperaturbehandlung von kolloiden Lösungen bei Anwendung verschieden tiefer Temperaturen und verschiedenen Tiefkühlgeschwindigkeiten. Das Ziel dieser Forschungsrichtung ist die Auffindung aller Ursachen für alle diese physikalisch-chemischen Veränderungen, die eine kolloide Lösung unter dem Einfluß der tiefen Temperatur erleidet.

*) Die Literatur dieses und des folgenden Abschnittes ist bis zum Jahre 1936 in einem aus der Feder von F. F. Nord[17]) stammenden Sammelreferat berücksichtigt.

Nach eingehenden Literaturstudien haben dann F. F. Nord und Mitarbeiter (von Ranke - Abonyi und G. Weiss) in den darauffolgenden Jahren diese Phänomene am lebenden Material und an hierfür geeigneten Modellsubstanzen studiert. Neben die Ermittlung von Werten der Oberflächenspannung und Viskositäten traten gegebenenfalls bei laufender p_H-Kontrolle auch die Bestimmungen von Diffusionskoeffizienten, Brechungsindices und die Methode der Gasverzehrung immer ceteris paribus vor und nach dem Gefriervorgang. In diese Zeit fällt auch eine Bestätigung dieser Beobachtung durch Gard[18]) (1932), der an Peroxydase- und Tyrosinaselösungen einen Desaggregationseffekt konstatierte. In weiteren Arbeiten der nächsten Jahre untersuchten Nord und F. E. M. Lange (l. c.) das Verhalten von Myosinlösungen. Wenn man bedenkt, daß die Eiweißkörper des quergestreiften Skelettmuskels zu 70% aus globulinähnlichem Myosin und zu 30% aus albuminähnlichem Myogen bestehen, so ist die Kenntnis des Verhaltens von Myosinlösungen aufschlußreich für die Beurteilung der Frage der Kälteeinwirkung auf den Muskel selbst. Die Arbeiten an Kaseinlösungen (1935/36)[19]) lieferten eine plausible Erklärungsmöglichkeit für die in der Praxis oft gemachte Beobachtung, daß kaseinhaltige Lebensmittel bei zu tiefer Kühlung nach dem Auftauen eine nur noch sehr geringe Haltbarkeit aufweisen. Die Erklärung dürfte in dem Umstande zu suchen sein, daß die mit einer Desaggregation verbundene Dispersitätsgrad-Veränderung der kolloiden Kaseinteilchen bei zu tiefen Temperaturen den später enzymatischen Umwandlungen eine leichter angreifbare Oberfläche infolge der weitgehenden Auflockerung verschafft. Skandinavische Forscher — Lehmann und Martenson[20]) — fanden 1936 eine Desaggregation an Katalaselösungen. Aber noch ein anderer Schluß wurde von Nord aus diesem Verhalten der Enzyme gezogen: Im Sinne der Trägertheorie von Willstätter, Matthews und Glenn bestehen Enzyme und Fermente aus einer Trägersubstanz, auf deren Oberfläche die eigentliche Wirkgruppe in molekularer Verteilung sich befindet. Wenn nun diese Körper, wie in vielen Fällen nachgewiesen werden konnte, eine Desaggregation, die mit einer Wirksamkeitssteigerung verbunden ist, erleiden, so müssen die unter dem Einfluß der tiefen Temperaturen entstandenen kleineren Teilchen noch aus Trägersubstanz und Wirkgruppe bestehen, d. h. man hat in all diesen Fällen ein Bestehenbleiben der gleichen Struktur aber in kleinerem Formate als vor der Frostwirkung. Die zwangsläufig mit der Zerkleinerung verbundene Vergrößerung der Oberfläche macht die immer wieder beobachtete Aktivitätssteigerung verständlich.

In das Jahr 1936 fällt auch ein Rechenschaftsbericht von F. F. Nord, loc. cit., in Form eines in den „Naturwissenschaften" veröffentlichten Vortrages, in dem nicht nur bis zu diesem Zeitpunkt alle seine Beiträge zu diesem Thema wiedergegeben sind, sondern auch die Beziehungen zu den Ergebnissen anderer Forscher im Zusammenhang dargelegt werden. Hier wird auch das Schicksal des Wassers während des Gefriervorganges im biologischen Material diskutiert. Bei der Beurteilung dieser Frage geht Nord in Übereinstimmung mit den Befunden anderer Autoren von der Auffassung aus, den Zellsaft als eine verdünnte wässerige Lösung zu betrachten. Das Verhalten einer solchen Lösung unter dem Einfluß einer tiefen Temperatur hängt nach bekannten Erfahrungen von der Tiefkühlgeschwindigkeit ab. Bei kleiner Gefriergeschwindigkeit erfolgt zunächst Ausscheidung überwiegender Anteile des reinen Lösungsmittels bei gleichzeitiger Konzentrierung bis zur Ausbildung eines Eutektikums. Dies bedeutet aber, daß vor der Erreichung des eutektischen Punktes das an der Kolloidteilchen locker adsorbierte Wasser abgetrennt wird. Dieser Wasserverlust ist aber — wie die Erfahrungen zeigen — ein irreversibler Vorgang, der oft zur Koagulation nach dem Auftauen führt. Vielleicht spielt hier noch ein anderer Vorgang eine Rolle: das stufenweise Ausfrieren steigert den Elektrolytgehalt, der oberhalb einer gewissen Konzentration koagulierende Wirkung besitzt, wie Gutbier und Emslander an Selen solen feststellten. Bei großer Gefriergeschwindigkeit dagegen fallen alle diese Zwischenstufen physikalisch-chemischer Natur fort. Es wird im wesentlichen der Ausgangszustand fixiert. Diese unterschiedliche Wirkung der Gefriergeschwindigkeit findet ihren Ausdruck darin, daß man bei der Lebensmittelstapelung heute ausschließlich die Schnellgefrierverfahren in Anwendung bringt.

In den Jahren 1936/38[21]) wurden durch F. F. Nord und H. Leichter die Methodik der Aufnahme von Lösungsspektren im U.V.-Gebiet mit anschließender Photometrierung zur Konstatierung der Frostphänomene herangezogen. Die Einführung dieser Arbeitsweise hatte den Vorteil, in kürzerer Zeit als zuvor die Tieftemperaturveränderungen unmittelbar nach dem Auftauen zu fixieren und damit eine Häufung der experimentellen Befunde zu ermöglichen. Gelegentlich dieser Untersuchungen an Polyvinylalkohol und Silbersolen, die bei vorsichtiger Tiefkühlbehandlung zu einer Aggregation geführt werden können, konnte erstmalig eine quantitative Abschätzung der Teilchengrößenveränderung erreicht werden. In diesen Jahren erschienen zwei andere Arbeiten zu diesem Thema. Antoniani[22]) konstatierte eine Desaggregation an Humuskomplexen und Remesov[23]) an pflanzlichen Viren. Letzterer schreibt: „Durch Anwendung der Kryolyse kann die Virulenz unseres pflanzlichen Virenmaterials erhöht werden. Die Methode eignet sich zur Förderung der Erforschung unsichtbarer Virusarten und wird zur Herstellung hochaktiver Präparate empfohlen." Schließlich sei noch eine Beobachtung von Hübner erwähnt, der in dieser Zeit eine Aktivitätssteigerung unter dem Kälteeinfluß an 20% Emulsinlösungen feststellte. Bereits in früheren Jahren, gelegentlich der Arbeiten am Kasein und Polyvinylalkohol wurde die Feststellung gemacht, daß der zu erwartende Tieftemperatureffekt — Desaggregation oder Aggregation — nicht nur von den gewählten Kryolysebedingungen abhängig ist, sondern auch durch die Konzentration und besonders durch die Natur des Lösungsmittels bedingt wird. Um diese Abhängigkeit zu klären, wurden von F. F. Nord und L. Holzapfel[24]) systematische Versuche in Abhängigkeit von der Natur des Lösungsmittels vorgenommen. Zur Untersuchung gelangten typische Vertreter von Kolloiden in polaren Lösungsmitteln, wie Ammoniak und Natronlauge in mäßigen Konzentrationen und in apolaren Lösungsmitteln, wie Benzol und Toluol an denselben Substanzen, Polyakrylsäure und deren Estern, in allen Fällen in gleichen Konzentrationen.

Das Ergebnis war folgendes: Die untersuchten Kolloide mit homöopolarem Charakter in apolaren Lösungsmitteln zeigen nur Aggregation, in polaren Lösungsmitteln nur Desaggregation. Kolloide mit heteropolarem Charakter in polaren Lösungsmit-

eln zeigen Aggregation und Desaggregation der eilchen.

Für eine restlose Deutung dieser interessanten efunde reicht das vorliegende Versuchsmaterial och nicht aus. Nord und Holzapfel gelangen n Hand dieser Ergebnisse zu der Auffassung, daß er in apolaren Lösungsmitteln beobachtete Aggreationseffekt durch van der Waalssche Kräfte edingt werden könnte.

Der Desaggregationseffekt, der immer nur in olaren Lösungsmitteln beobachtet wurde, scheint n erster Linie ein Ioneneffekt zu sein. Diese eutung der Befunde ist eine Arbeitshypothese. uantitative Untersuchungen dieser Abhängigkeien liegen noch nicht vor. Soviel aber kann man in iesem untersuchten Fall aussagen: Für das Veralten eines solchen Kolloids bei tiefer Temperar ist nicht nur die Tiefkühlgeschwindigkeit oder ie Wahl der tiefen Temperatur selbst ausschlagebend, sondern das spätere Verhalten der kolbiden Lösung unter dem Einfluß der tiefen Temeratur wird weitgehendst präformiert durch die Zahl seines Dispersionsmittels und die Konzentraon der dispersen Phase.

In den letzten Jahren hat die Zuhilfenahme der iefkühltechnik eine neue erfolgreiche Anwendung efunden. Nachdem bereits Rossi[25]) im Jahre 905 die Konzentrierung von Serumprotein durch efrieren in Vorschlag brachte, indem man das erum zum Gefrieren bringt und während des sponnen Wiederauftauens zentrifugiert, hat eine ähnche Arbeitstechnik bei der Penizillingewinnung ingang gefunden. Zur Konzentrierung und Reiiung dieses und ähnlicher Präparate (siehe E. J. ohn u. a.)[26]) bedient man sich ebenfalls der Tiefühlung, die noch gleichzeitig die Gefahr einer akteriellen Infektion vermindert. Schließlich haben ord und Bier[27]), Bier, Timasheff und ord[28]) Aggregationseffekte an verdünnten Löungen von Ei-Albumin und Polyvinylazetat beobchtet. Die Autoren bedienten sich zur Konstatieung des Effektes eines auf lichtelektrischer Basis rbeitenden Nephelometers. Die Anwendung einer on Debye angegebenen Beziehung zur Auswerung der Meßergebnisse gestattete in Abhängigkeit on der angewandten Tieftemperatur unter Berückichtigung der Konzentration, die Molekulargeichte der unter dem Kälteeinfluß veränderten eilchen abzuschätzen.

Zusammenfassend kann gesagt werden: ie dargelegte Entwicklung dieser verschiedenen orschungsrichtungen läßt wohl klar erkennen, daß ie Nordsche Wortprägung „Kryolyse" zum minesten eine Begriffsbildung darstellt, die in theoetischer und experimenteller Hinsicht eine einheitche Betrachtung und Deutung eines umfangreichen nd in sich nicht immer widerspruchsfreien exerimentellen Fundus verschiedenartiger Gebiete estattet.

Die aufgezeigte Entfaltungstendenz erlaubt auch nen Ausblick auf die künftige Entwicklung des ebietes. Neben der Arbeit an der Modellsubstanz, ie auf breiter theoretisch fundierter Grundlage folgen muß und die schon wertvolle Erkenntnisse efördert und trotz der Gefährlichkeit ihres vernfachenden Charakters noch bieten wird, muß entsprechend der Natur des Experimentalgegenstandes die Untersuchung am lebenden Material bevorzugt werden. Wenn man bedenkt, daß bereits Noll vor einem halben Jahrhundert über frostharte Knospenvariationen gearbeitet hat und die Pflanzenzüchter unserer Zeit bemüht sind, durch Kreuzungen winterfeste Getreidesorten zu erzielen, so wird einem klar, daß künftig noch andere Gebiete der Naturforschung, etwa die experimentelle Vererbungswissenschaft, in den Dienst der Kryolyse treten müssen, um Klarheit verschaffen zu helfen, durch welche Faktoren die Kälteresistenz letztlich im Protoplasma so tief verankert ist.

Schrifttum:

[1]) W. Muthmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 988 (1887).
[2]) N. N. Ljubawin, J. Russ. chem. Ges. **21**, 397 (1889).
[3]) Prange, Receuil Trav. chim. Pays-Bas **9**, 126 (1890).
[4]) Linder u. Picton, J. chem. Soc. London **61**, 1377 (1892); **67**, 73 (1895).
[5]) A. W. Thomas u. A. Frieden, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2532 (1923).
[6]) S. W. Pennycuick, J. Chem. Soc. London **1928**, 2108.
[7]) H. Winter, Z. anorg. Chem. **43**, 228 (1905).
[8]) G. Bruni, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 563 (1909).
[9]) H. W. Fischer u. O. Bobertag, Biol. Z. **18**, 58 (1909).
[10]) H. W. Fischer, Kolloid-Z. **8**, 291 (1911).
[11]) R. Emslander, Dissertation (Stuttgart 1913).
[12]) A. Gutbier u. Flury, Kolloid-Z. **29**, 161 (1921); **29**, 287 (1921); **30**, 97 (1922).
[13]) P. v. Weimarn, Kolloid-Z. **6**, 181, 191 (1910).
[14]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **6**, 183 (1910).
[15]) R. Plank, E. Ehrenbaum u. K. Reuter, Z. ges. Kälteindustrie **23**, 37 (1916).
[16]) R. Heiß, Angew. Chem. **49**, 17 (1936).
[17]) F. F. Nord, Naturwiss. **24**, 481 (1936).
[18]) M. Gard, Comp. Rend. **194**, 1184 (1932).
[19]) F. F. Nord, H. Leichter u. G. Umbach, Biol. Z. **291**, 191 (1937).
[20]) J. Lehmann u. E. Martensson, Scand. Arch. Physiol. **75**, 86 (1936).
[21]) F. F. Nord u. H. Leichter, Biol. Z. **295**, 226 (1938).
[22]) Cl. Antoniani, Naturwiss. **26**, 479 (1938).
[23]) J. Remesow, Bull. biol. Med. exp. USSR **3**, 606 (1937).
[24]) F. F. Nord u. L. Holzapfel, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1217 (1938); Kolloid-Z. **85**, 272 (1938).
[25]) G. Rossi, Arch. Fisiol. **2**, 638 (1905).
[26]) E. J. Cohn, J. Amer. chem. Soc. **68**, 459 (1946).
[27]) F. F. Nord u. M. Bier, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **35**, 17 (1949).
[28]) F. F. Nord, M. Bier u. S. N. Timasheff, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **35**, 364 (1949); Jour. of Physical a. Colloid Chemistry **53**, 1135 (1949).

Bücherbesprechungen

Anorganische Chemie. Von G. F. Hüttig-Graz, (Winters Studienführer) VI/211 Seiten mit 10 Abb. (Heidelberg 1948, Carl Winter-Universitätsverlag). Preis br. DM 6.—.

Dem Verständnis schon der Abiturienten angemessen will dieser Studienführer die Jünger der Chemie in großen Umrissen mit dem Stoffe der anorganischen Chemie im Rahmen ihres künftigen Studiums bekannt machen und ein Berater während der ersten Semester bleiben. In einem Schlußkapitel bringt er nützliche Winke für die Praxis des Studiums. — Bestandteile der physikalischen Chemie sind in den Zusammenhang überall eingeflochten, auch die Kolloidchemie, der mehrere Seiten gewidmet sind, ist nicht vergessen. Zu begrüßen sind unter den Winken der Ratschlag, von Anfang an die Ausbildung in Handfertigkeiten (Glasblasen, Metallarbeiten) nicht zu vernachlässigen, und der Hinweis auf die Vervollkommnung der mathematischen Bildung, der im Hinblick auf Umfang, Gründlichkeit und zeitiges Beginnen noch zu unterstreichen ist, zumal, wenn der junge Chemiker sich einmal von der physikalischen Chemie stärker angezogen fühlen sollte, was er am Anfange nicht immer schon voraussehen kann, und worin ihm später bei versäumter mathematischer Ausbildung ein Weiterschreiten verwehrt werden könnte. —

Auch wer sich lediglich eine Übersicht über Grundprobleme der anorganischen Chemie zu verschaffen wünscht, wird aus dem Büchlein willkommene Belehrung empfangen.

L. Hock (Marburg/L.)

Ergebnisse der Enzymforschung Band 10. Herausgegeben von R. Weidenhagen IX, 368 S. mit 11 Abb. (Leipzig 1949, Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K.-G.). Preis geb. DM 27.—

Der vorliegende 10. Band der von F. F. Nord u. R. Weidenhagen begründeten bekannten Monographienreihe ist der erste nach dem Kriege erscheinende. Die Manuskripte der Beiträge lagen 1944 bereits fertig vor, sind jedoch überarbeitet und auf den Stand unseres jetzigen Wissens gebracht worden. Sie enthalten z. T. die neueste ausländische Literatur und sind deshalb für uns eine sehr wertvolle Bereicherung unserer Monographienliteratur. — Zum ersten Mal wurde ein Beitrag historischen Inhalts aufgenommen: „Aus der Entwicklungsgeschichte der Enzymologie von ihren Anfängen bis zum Anbruch des zwanzigsten Jahrhunderts" von P. Walden (Tübingen-Gammertingen). Die sehr interessante Darstellung erfaßt fünf Perioden: Aus der Frühzeit bis 1500, von 1500 bis 1800, von 1800 bis 1835 zur Aufstellung des Katalysebegriffs, die Entwicklung der Kenntnisse von den hydrolysierenden Fermenten seit 1835, und schließlich: Enzyme am Ausgang des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts. — P. Rondoni (Mailand) schreibt auf über 100 Seiten über den „Aufbau der Eiweißkörper im tierischen Organismus" und behandelt damit eines der aktuellsten Gebiete der Physiologischen Chemie, das am ehesten einer vorsichtigen Bewertung der Einzelbeobachtungen bedarf. — K. Myrbäck (Stockholm) handelt die „Trehalose und Trehalase" ab, d. h. die d-Glucosido-d-glucoside und die auf jene Verbindungen spezifisch eingestellten Fermente. — W. Franke (Würzburg) gibt in seinem Beitrage „Fortschritte auf dem Gebiet der bakteriellen Gärungen I" einen kritischen, klaren, zusammenfassenden Überblick über den Intermediärstoffwechsel der Einzeller, einem sehr weitgespannten und in vielen Einzelpublikationen bearbeiteten Gebiet. Es werden nicht die einzelnen Gärungstypen als Erscheinungskomplexe dargestellt, sondern wichtige Teilreaktionen bzw. Reaktionsgruppen der Gärungsvorgänge, die in den letzten 10—15 Jahren eingehender untersucht, bzw. erst entdeckt wurden: die Rolle der Phosphorylierung in Bakterien, die CO_2-Assimilation durch heterotrophe Bakterien, die Azetoinsynthese und ihre Folgereaktionen. In einer für Band XII vorgesehenen II. Mitteilung sollen die Butylgärungen und die Methangärung besprochen werden, ferner einige als „Gärung" bezeichnete anaerobe Umsetzungen an organischen Carbonsäuren (C_4-Dicarbonsäuren, Zitronensäure und Aminosäuren) und noch die Isolierung desmolytischer Bakterienenzyme. — H. Lettré (Heidelberg) schreibt über „Mitosegiftforschung und ihre Beziehung zu Problemen der Enzymforschung" und H. v. Euler (Stockholm) über „Beziehungen der Enzyme zu den übrigen Wirkstoffen". — Es ist sehr zu begrüßen, daß Verlag und Herausgeber diese „Ergebnisse" fortsetzen, denn es fehlt im deutschen naturwissenschaftlichen Schrifttum noch immer an zusammenfassenden, die noch schwer zugängliche ausländische Literatur während des Krieges berücksichtigenden Literaturarbeiten aus der Feder namhafter und verdienter Forscher. Rauen (Frankfurt a. M.)

Chemische Thermodynamik. Eine Einführung in ihre Grundprinzipien. Von E. Lange-Erlangen, 158 S., 64 Abb. (S. Hirzel-Verlag, Stuttgart 1949), Preis kart. DM 9,60.

Das Buch ist als „Einführung in die Grundprinzipien" gedacht. Es beschränkt sich auf die Ableitung der wichtigsten allgemeinen Beziehungen der Thermodynamik. Zahlenwerte, Tabellen und Diagramme für spezielle Stoffe oder Systeme sind kaum angegeben. Die Abbildungen dienen vielmehr zur Erläuterung der zahlreichen Gedankenprozesse, zur Tabellierung der Differentialbeziehungen und zur Umrechnung der Energiegrößen. Dabei sind allerdings einige Tabellen aus drucktechnischen Gründen fast unlesbar.

Die Darstellung ist gut durchdacht und konsequent und bringt Überlegungen zu grundlegenden Fragen der Thermodynamik, deren Problematik in vielen anderen Lehrbüchern zu Unrecht übergangen wird. Die gründliche und sehr vom Konventionellen abweichende Art der Behandlung des Stoffes läßt erkennen, daß der Verfasser durch Unterricht und eigene Arbeiten besonders tief in einzelne Problemkreise eingedrungen ist. Wer jedoch einmal moderne Darstellungen der Thermodynamik, die auf der Gibbsschen Methode fußen, zur Hand nimmt, wird zu dem Schluß gelangen, daß bei gleicher Exaktheit und Allgemeinheit einfachere und elegantere Wege zu den Grundgesetzen der Thermodynamik gangbar sind. Insbesondere muß in diesem Zusammenhang die überaus komplizierte und umfangreiche Symbolik und Indizierung genannt werden, die das

ıch von Lange — ebenso wie die meisten anren deutschen Lehrbücher der Thermodynamik aufweist.

Aus den genannten Gründen und auch wegen s Fehlens einer genügenden Zahl von Anwenngsbeispielen dürfte das vorliegende Werk der ehrzahl der Studierenden gewisse Schwierigiten bei der Erlernung des Stoffes bereiten. Dienigen aber, die nicht die Mühe scheuen, das ıch wirklich durchzuarbeiten, werden sicher oßen Nutzen daraus ziehen.

Rolf Haase (Marburg)

Über Kennzahlen für das Viskositäts-Temperaverhalten von Schmierstoffen. Von Georg Heinz oettner-Hannover. Mit einer Einführung von o Ubbelohde-Düsseldorf. XI/101 Seiten mit Abb. (Leipzig 1949, S. Hirzel-Verlag). Preis kart. M 8,50.

Viskositätsfragen sind sehr umstritten, weil die ran in gleichhohem Maße interessierten Prakıer und Theoretiker verschiedene Interessen ben bzw. verschiedene Sprachen sprechen. Eine rständigung erscheint nur möglich, wenn minstens die eine Hälfte sich bemüht die Sprache r anderen zu erlernen, aber nicht durch ungeime Kritik an klaren physikalischen Begriffen wie B. der Maxwellschen Definition der dynamien und kinematischen Viskosität, deren Sinn ion aus einer einfachen Dimensionsanalyse hergeht.

Unterschätzt werden auch die Strukturviskositätseffekte, da schmierfähige Kolloide ihre Viskosität im Gleitlager auf das dreihundertfache gegenüber den Werten bei gleicher Temperatur im Viskosimeter erniedrigen können.

Die vom Referenten im Jahre 1940 veröffentlichte V.T. Funktion (Ar sh ln $\eta/\eta_0 = $ A-B. lnT) gilt ohne Korrektur genau und ist daher auch einfacher als die doppellogarithmische Funktion.

Berechtigt ist dagegen die Kritik an den Beziehungen zwischen Viskosität und Dampfdruck, da der Mechanismus der Verdampfung nicht nur physikalisch verschieden ist von dem des Fließvorganges, sondern auch durch Strukturelemente von anderer Größenordnung ausgelöst wird.

Zu begrüßen ist ferner die mutige Kritik an den konventionellen Maßsystemen und der nicht minder verwirrenden Mannigfaltigkeit konventioneller Kennzahlen für Schmierstoffe. Wenn auch nach den eigenen Worten des Verfassers die „Paraffinproportion" in der vorliegenden Form für die meisten Schmiermittel unbrauchbar ist, und eine sog. Normalrelation vorgeschlagen wird, so kann diese Arbeit doch dazu beitragen, daß man sich dazu entschließt, genauere Viskositätsmessungen, gegebenenfalls unter Angabe des mittleren Molekulargewichtes, auszuführen. Auch wenn diese Monographie nur zwei der wichtigsten Arbeiten aus der sehr reichhaltigen Kolloidliteratur (neben vielen anderen) zitiert, so ist das Buch doch jedem Fachmann zu empfehlen. H. Umstätter (Berlin)

Referate

I. Grenzschichtforschung

Schäfer, K.-Ludwigshafen a. Rh., **Hystereseerıeinungen beim Kollaps von monomolekularen ıarinsäurefilmen.** (Naturwiss. **36**, 125 1949).

Die gemeinsame Ursache des Fließens und des ndwinkels (s. v. Eichborn, Kolloid-Z. **107**, 7, 1944; **109**, 62, 1944) scheint nach den Versuen (Stearinsäure- und Palmitinsäurefilme auf $^1/_{000}$ HCl, über das Stadium minimalen Platzbedarf komprimiert, zeigen an Langmuir-Waage ch Kollaps und Wegnahme der Belastung eine n Unterschied von N. K. Adam echte Hystee), da adsorbierte Gasschichten sicher ausgelossen werden, in der Ausbildung einer elekischen Doppelschicht in der Grenzfläche liegen. Dazu paßt der größenordnungsmäßig nittelte Wert der elektrischen Energie der Dopschicht pro Flächeneinheit (44 erg/cm²) unter nahme von 1 V Berührungsspannung und 10^{-8} Abstand der Doppelschicht, da die gemessei Tauchkräfte zwischen 28,3 und 7,6 dyn/cm gen, ihre Differenz also 20,7 dyn/cm bzw. erg/ beträgt. Es würde der Vorrückwinkel dem dium vor der Ausbildung der Doppelschicht, Rückzugswinkel dem nach ihrer Ausbildung sprechen; beim Fließen dürfte der Zusammenıg des Filmes erhalten bleiben und durch Fall ein Aufbau mizellartiger Schichten erfolgen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Reyerson, L.H. und J.E. Wertz-Minnesota, **sorption von Stickstoffoxyden. I. Die Adsorpı von NO_2—N_2O_4 an Rutil und Kieselgel; Vorfige Messung der magnetischen Suszeptibilität adsorbierten Schichten.** (J. phys. colloid. Chem. 234, 1949).

Die Adsorption von Stickoxyden, die bisher nur wenig bearbeitet worden ist, wurde an Kieselgel bei 30,05° und 49,16° vorgenommen, an Rutil bei —15°, 10,39°, 30,48° und 49,21°; ihre Verfolgung geschah durch gravimetrische Methoden. Aus den Resultaten, die zur Berechnung der Oberflächengrößen der Adsorbentien benutzt und thermodynamisch verwertet werden, ergibt sich, daß für Kieselgel die Bildung einer mehrfach molekularen N_2O_4-Schicht angenommen werden kann. Für Rutil ergibt sich bei niederen Drucken die Annahme, daß sich zunächst eine primäre NO_2-Schicht und bei Sättigung eine N_2O_4-Schicht bildet. Um die Natur des Adsorptivs näher kennen zu lernen, wurden auch andere Adsorbentien (Anatas, Holzkohle, Tonerdegel, graphitiertes Kohleschwarz) benutzt und magnetochemisch untersucht. Bei Tonerdegel und Holzkohle trat Chemosorption ein, und bei Anatas war die Adsorption zu gering, um einwandfreie Resultate zu erhalten. Beim graphitierten Kohleschwarz trat während der Sorption eine Verminderung des Diamagnetismus ein, was als zunehmende Ausbildung von Graphitschichtebenen unter dem Einfluß der Stickoxyde gedeutet wird, wie dies auch für Brom und andere adsorbierte Stoffe bekannt ist.

E. Gruner (Clausthal)

Fischer, H.-Berlin, **Die Rolle der Inhibitoren und der Katalisatorgifte bei der elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff und der elektrolytischen Reduktion.** (Z. Elektrochem. **52**, 111, 1948).

Die Wasserstoffüberspannung kann zu einem nicht zu vernachlässigenden Anteil auf einer Inhibitorwirkung beruhen. Als Inhibitoren werden Stoffe bezeichnet, die eine Elektrodenreaktion

durch Blockierung der aktiven Bezirke auf der Elektrodenoberfläche erschweren. Der Anteil der Inhibitorwirkung an der Wasserstoffüberspannung ist aber geringer als an der Metallüberspannung. Aus der kornverfeinernden Wirkung von atomarem Wasserstoff auf die Abscheidungsform von Metallniederschlägen und einem extrem raschen Abfall der Überspannung bei Stromunterbrechung ist zu schließen, daß auch atomarer Wasserstoff als Inhibitor wirkt. Gegenüber der Beladung mit atomarem Wasserstoff ist die Inhibitorwirkung von molekularem Wasserstoff und Wasserstoffionen weit geringer.

Katalysatorgifte, d.s. Stoffe, die die Berührung der Reaktionspartner einer zu katalysierenden Reaktion mit dem Katalysator durch Blockierung der Oberfläche behindern, und Inhibitoren an katalytisch aktiven Metallkathoden vermehren die kathodische Beladung mit atomarem Wasserstoff, machen das Kathodenpotential unedler und rufen damit eine sekundäre Inhibitionswirkung durch vermehrte Blockierung der Kathode mit atomarem Wasserstoff hervor, so daß die gleichen Inhibitoren die Wasserstoffüberspannung an katalytisch aktiven Metallen wesentlich stärker als die Metallüberspannung überhöhen.

Inhibitorempfindlichkeit, katalytische Aktivität und Giftempfindlichkeit der Metalle stehen in enger Beziehung zu deren Oberflächenenergie. Während anorganische Anionen die Metallüberspannung oftmals stark beeinflussen, ist, abgesehen von der chemischen Adsorption, ihre Einwirkung auf die Wasserstoffüberspannung gering. Anorganische Kationen, wie Alkali, Erdalkali, Erdmetalle, können dagegen eine stärkere Inhibition als Anionen hervorrufen, die mit wachsender Ionengröße und Wertigkeit ansteigt. Auch viele organische Stoffe, wie z.B. Aryl-u-Alkyl-Ammoniumionen, Chinolin-Halogenalkylate, organische Sulfide, und Kolloide wie Gelatine und Gummi arabicum, sind mehr oder weniger starke Inhibitoren der Wasserstoffabscheidung. Jedoch kann sich namentlich in diesem Falle einer Inhibitionswirkung eine Reduktions- und Depolarisationswirkung überlagern, so daß sich je nach dem Überwiegen der einen oder der anderen Erscheinung eine Überspannung oder eine Unterspannung ausbildet, wie an Beispielen gezeigt wird. Eine spannungserhöhende Inhibitor- u. Giftwirkung prägt sich am deutlichsten bei den aktiven Metallen der Eisen- und Platingruppe aus. Demgegenüber ist an weniger oder nicht aktiven Metallen wie Quecksilber und Blei, sowie an vergifteten Platin-u-Eisen-Elektroden eine Reduktion und Depolarisation am deutlichsten zu erkennen. F. Peters (Hagen)

II. Film- und Fadenforschung

Maresh, C. und G. L. Royer-New Jersey, **Einschränkung der Wollschrumpfung durch Melaminharze. Teil I. Mikroskopische Beobachtungen.** (Text. Res. J. **19**, 449, 1949).

Die Schrumpfung bzw. Verfilzung der Wolle kann entweder durch Beseitigung der Schuppen durch mechanische Abscheuerung oder enzymatische Ablösung erfolgen oder durch Maskierung der Schuppen durch Überzüge. Mikroskopische Phasenkontrastaufnahmen ergeben, daß methylierte Methylol-Melaminharze wirksam sind durch Bildung solcher Überzüge, deren elastischer Charakter auch eine Rolle spielt (halbsteifer Überzug auf der elastischen Faserrinde).

Sippel (Freiburg i. B.)

Metzger, G. und F. Sauerwald-Halle (Saale), **Eine Methode zur Untersuchung der mechanischen Deformationsvorgänge in hochpolymeren organischen Stoffen, insbesondere Fasern.** (Naturwiss. **35**, 190, 1948).

Die Methode erlaubt, den Spinnvorgang ebenso wie weitere Deformationen in verschiedenen Faserteilen schon beim Verstrecken zu messen. Dazu werden gefärbte, konaxiale Flächen innerhalb der Faser annähernd parallel zu ihrer Achse erzeugt, indem gefärbte Folien zwischen aufgeteilte Zylinder gelegt, vorsichtig mit dem Block aufgeschmolzen und zu einem Faden versponnen werden. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Elöd, E.-Badenweiler und H. Zahn-Heidelberg, **Neuere Probleme der Wollforschung.** (Melliand Textilber. **28**, 291, 1947).

In drei aufeinanderfolgenden Mitteilungen geben die Verfasser anhand eigener und fremder Untersuchungen einen Überblick über den Stand und die Ergebnisse der heutigen Wollforschung. Sie untersuchten die histologische und die Röntgenstruktur der Keratinfaser, sowie ihr Verhalten bei chemischen und enzymatischen Abbaureaktionen und stellen sie in Beziehung zu den Fasereigenschaften.

Teves (Mannheim)

Elöd, E.-Badenweiler, H. Zahn-Heidelberg und M. Kramer, **Zur Kenntnis der Querverbindungen in Wolle I.** (Melliand Textilber. **29**, 17, 1948).

Verfasser untersuchten die von Kirst mit Butandiol-bischlormethyläther behandelte Wolle und verglichen ihre Eigenschaften mit dem Originalstoff. Aus der Abnahme des Stickstoffgehaltes schlossen sie auf den Einbau von etwa 8% Doppeläther. Ein weiterer Beweis für neugebildete Querverbindungen lieferte die Bestimmung der Superkontraktion in verschiedenen Medien, wie Formamid und Phenol. Bei der behandelten Wolle war sie wesentlich geringer. Sie schrumpfte erst bei höheren Temperaturen als die Originalwolle. Diese Abnahme der Superkontraktion entspricht einer erhöhten Beständigkeit bei technischen Ausrüstungsprozessen. — Behandelte und unbehandelte Wollen zeigen etwa einen entsprechend gleich hohen Gehalt an Cystin, basischen und sauren Gruppen. Daraus folgt, daß die Cystinbindungen an der Reaktion der Wolle mit dem Doppeläther praktisch nicht beteiligt sind, und daß wahrscheinlich auch keine Alkylierung der basischen und sauren Seitenkettengruppen stattgefunden hat. Andere Möglichkeiten einer Umsetzung werden diskutiert. — Die Cystingruppen der behandelten Wolle besaßen die gleiche Alkaliempfindlichkeit wie in der unbehandelten. Beim Kochen mit Sodalösung sank in beiden Fällen der Cystingehalt der Wolle, aber nur die behandelte blieb dabei mechanisch fest.

Teves (Mannheim)

Elöd, E.-Badenweiler u. H. Zahn-Heidelberg, **Zur Kenntnis von Querverbindungen in Wolle II.** (Melliand Textilber. **29**, 269, 1948).

W. Kirst veredelte Wolle durch Einbau von Querverbindungen mittels Chlormethyläthern in Lösung oder in Dampfform. Der mögliche Reaktionsmechanismus wird diskutiert. Wahrscheinlich wird der Chlormethyläther hydrolysiert, z.B. der Methylolchlormethyläther in Formaldehyd, Methanol und Salzsäure. Der entstandene Aldehyd reagiert bifunktionell und führt zu einer Kettenverknüpfung. — Nach Mitteilung I entstehen bei der Wollveredlung mit Butandiol-bischlormethyläther schwe-

lfreie Querverbindungen, denn der Cystingehalt leibt unverändert. Daneben sind aber auch hwefelhaltige Brückenglieder möglich, wie aus ystein-Bestimmungen nach der Nitroprussid-Me-ode von A. Schöberl und E. Ludwig folgt. er Cystein-Gehalt des Wollproteins wird durch e Behandlung herabgesetzt.

Teves (Mannheim)

Rein, H., **Bemerkungen zur vergleichenden Beteilung von Faserfestigkeiten.** (Melliand Textilr. **29**, 364, 1948). Ein Vergleich von verschienen Faserarten ist nur möglich, wenn man ablute Festigkeitszahlen in kg/mm² angibt. Ein ergleich der Bruchbelastungen in g/den. führt bei aserarten mit verschiedenen spezifischen Gewichn zu Fehlschlüssen.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

III. Kolloidforschung

Buchanan, A. S. u. E. Heymann-Melourne, Australien, **Das elektrokinetische Potenal schwerlöslicher Sulfate I.** (J. Colloid Sci. **4**, 7, 1949).

In einer früheren Arbeit (Nature **161**, 649, 1948) urde das elektrokinetische Potential von $BaSO_4$ ich der Strömungspotential-Methode bestimmt nd die Arbeitsweise beschrieben. In der vorlienden Arbeit wird die Bestimmung des elektronetischen Potentials auch auf $SrSO_4$, $PbSO_4$ und $aSO_4 \cdot 2H_2O$ ausgedehnt, und zwar in reinem Wasr und in Wasser-Alkohol-Gemischen. Mit Ausahme von Gips sind die Potentiale dieser Sulfate ositiv, aber für natürliche Kristalle geringer als r gefällte und rekristallisierte Produkte, wie erhaupt Proben der gleichen stofflichen Art, er verschiedener Herstellung, verschiedene Werte geben. Es wird gezeigt, daß dies nicht auf nenadsorption beruht, sondern auf der individulen Oberflächenausbildung der Teilchen. Dabei nd Elektrolyt-Einwirkungen bei Verwendung von asser-Alkohol-Gemischen ausgeprägter als bei erwendung von reinem Wasser, aber abnehmend it zunehmender Löslichkeit des Sulfates.

E. Gruner (Clausthal)

Buchanan, A. S. u. E. Heymann-Melourne, Australien, **Elektrokinetisches Potential nd reversibles Elektrodenpotential schwerlösliher Sulfate II.** (J. Colloid Sci. **4**, 151, 1949).

Die Untersuchung der Frage, ob zwischen dem ektrokinetischen Potential und dem reversiblen lektrodenpotential Beziehungen bestehen, scheirte meist an der Materialfrage für die Elektroden. la das elektrokinetische Potential von $BaSO_4$ sich s konstant erwiesen hat, solange die gleiche obe benutzt wird, ist ein geeignetes Material eben Glas) auch im $BaSO_4$ gefunden worden. Es igte sich, daß für die meisten Elektrolyte das ektrokinetische Potential innerhalb eines gewisn Konzentrationsbereiches linear abhängig ist m log der Aktivität des potentialbestimmenden ns des Elektrolyten: $\Delta\zeta = K\,\Delta \log c$, daß aber anchmal auch die Beziehung $\Delta \log \zeta = K\,\Delta \log c$ lt, ohne daß dafür besondere Gründe bekannt ären. Die Methode ist verwendbar bis zu Konntrationen (c) von 10^{-3} n. Zur Untersuchung ente die Zelle

Ag | AgCl	0,1 n $BaCl_2$	$BaSO_4$ Platte	Elektrolyt-Lösung	Kalomel-Elektrode

re elektromotorische Kraft ist 17—18 mV bei erwendung von $BaCl_2$ als Elektrolyt. Zur Bestimmung des Elektrolytenpotentials eignen sich als Elektrodenmaterial anscheinend nur Silberhalogenide.

E. Gruner (Clausthal)

Mukherjee, S. N. und K. B. Ghosh-Kalkutta, **Der Einfluß der Konzentration auf die Eigenschaften einer Arabinsäurelösung.** (J. Ind. chem. Soc. **26**, 81, 1949).

Die aus Gummiarabicum hergestellte Arabinsäure wird zu einem 1 proz. Sol gelöst und unter Toluol aufbewahrt. Nach 6 Wochen hat sich das p_H von 2,95 auf 2,71 und die spezifische Leitfähigkeit von 4,50 auf $4{,}75 \cdot 10^{-4}$ geändert. Anschließend wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Ultrafiltration, spezifischen Leitfähigkeit, Säuregehalt, Dissoziationskonstanten und Kataphoresegeschwindigkeit bestimmt.

Es ergab sich, daß eine Ultrafiltration von Solen verschiedener Konzentration nur durch eine „cellamembrane Nr. 600" möglich war. Ultrafiltrationsaufnahmen des Filtrats zeigten das Vorhandensein Brownscher Bewegung, doch war die Zahl der Teilchen erheblich geringer als in der Stammlösung. Dies deutet darauf hin, daß das Arabinsäuresol ein polydisperses System verschiedener Teilchengröße ist.

Die Werte der spezifischen und Äquivalentleitfähigkeit zeigen keine merklichen Abweichungen. Die spezifische Leitfähigkeit ist niedrig. Dies weist auf eine Dissoziation der Säure hin, die geringer ist, als die aus der Wasserstoffaktivität berechnete.

Der freie und Gesamtsäuregehalt wurde potentiometrisch bestimmt und die gemessenen Kurven aufgezeichnet. Während sich die Arabinsäure in allem wie eine schwache Säure verhält, liegt ihr Neutralisationspunkt bei $p_H = 7$. Dies ist wiederum eine charakteristische Eigenschaft starker Säuren.

Die Dissoziationskonstante wird aus den konduktometrischen Kurven berechnet. Bei 0,11 g Säure je Liter beträgt sie $0{,}398 \cdot 10^{-5}$ und steigt auf $29{,}6 \cdot 10^{-5}$ bei 8,4 g/L.

Die Kataphoresegeschwindigkeit ist $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ bei 0,125 g/L, erreicht ein Maximum von $5 \cdot 10^{-4}$ bei 1 g/L, um dann wieder auf $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ bei 10 g/L abzufallen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Mukherjee, S. N. und A. C. Bhownik-Kalkutta, **Eigenschaften konzentrierter Arabinsäurelösungen und ihre Temperaturabhängigkeit.** (J. Ind. chem. Soc. **26**, 151, 1949).

Die oben besprochene Arbeit wird bis zu Konzentrationen von 95 g Säure je Liter fortgesetzt. Zusätzlich werden Brechungsindex, relative Viskosität und der Extinktionskoeffizient untersucht. Im allgemeinen schließen sich die bei höherer Konzentrationen gemessenen Werte denen bei niedrigeren bestimmten an.

Die spezifische Leitfähigkeit steigt von $1{,}68 \cdot 10^{-5}$ (3 g/L) auf $21{,}53 \cdot 10^{-4}$ (96 g Säure je Liter) an. Die Äquivalentleitfähigkeit fällt von 0,056 (3 g/L) auf 0,022 (96 g/L).

Der mit einem Abbé-Refraktometer gemessene Brechungsindex verläuft ziemlich linear. Die entsprechenden Werte sind 1,3325 (0,30 g/L) und 1,3446 (9,60 g/L).

Die spezifische Drehung wurde aufgetragen. Das Diagramm zeigt bei 7,3 g/L ein Minimum von 20,60. Es wird dies auf eine innere Kompensation der optisch aktiven Teilchen zurückgeführt.

Der Absorptionskoeffizient, der in einem König-Martens-Spektrometer bei verschiedenen Säurekonzentrationen und Wellenlängen bestimmt wird, zeigt ein Minimum bei 1,5 g/L.

Die relative Viskosität steigt bei 35° C auf 5,12 bei 9,20 g/L und bei 45° C auf 4,55 (ebenfalls bei 9,20 g/L).

Die Temperaturabhängigkeit der relativen Viskosität wurde an zwei verschiedenen Konzentrationen, einmal bei 102 g Säure je Liter und ein andermal bei nur 11,5 g Säure je Liter bestimmt. Der Temperaturkoeffizient ist beidemal von 10—30° C verhältnismäßig gering, jedoch fällt dann die Kurve bis 50° C steil ab. Dieser Knick kann durch eine beginnende Dehydrierung der Teilchen verursacht werden.

Die spezifische Leitfähigkeit nimmt zunächst mit der Temperatur zu, um dann einem Grenzwert zuzustreben.

Zum Schluß wird die Anwendbarkeit der Debye-Hückelschen Theorie auf die Arabinsäurelösungen diskutiert. H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Dainton, F. S. und G. B. B. M. Sutherland, **Die Anwendung der Infrarotanalyse auf die Untersuchung des Polymerisationsablaufs von Isobutylen in der Gasphase bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Borfluorid.** (J. Polymer. Sci. **4**, 37, 1949).

Die Startreaktion bei der Polymerisation von Isobutylen in der Gasphase besteht nach Polanyi in der Übertragung eines Protons von dem Bortrifluorid-Kokatalysatorkomplex $BF_3 \cdot ROH$ auf ein Molekül Isobutylen, wobei folgende Anfangsglieder der Kette entstehen können: I $(CH_3)_3C$- und II $(CH_3)_2CH-CH_2$-. Der Kettenabbruch kann wiederum erfolgen unter Austritt eines Protons, wobei die Möglichkeit zur Bildung folgender Endgruppen besteht:

III $-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2$ und IV $-CH=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$

Ferner kann der Rest (RO)- des Katalysators angelagert werden:

V $-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}}-OR$

Nimmt man D_2O als Katalysator, so ist im Falle V die Gruppe C-O-D im Kettenendglied enthalten, während in den Fällen III und IV der Katalysator sich über HOD in H_2O umwandelt.

Die Adsorptionsmessung im Gebiet zwischen 2 und 14 μ zeigt, daß im wesentlichen die Endgruppen I und III vorliegen und daß die Umwandlung von D_2O in HOD und H_2O eingetreten ist. Das Vorhandensein der Endgruppen II und V in geringem Maß kann noch nicht mit Sicherheit verneint werden. Die Startreaktion verläuft also entsprechend den Anschauungen von Polanyi und anderen über das Trimethyl-carboniumion durch Aufnahme eines Protons oder Deuterons und der Kettenabbruch durch Übertragung eines Protons von der Methylgruppe zum Katalysator.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Buchanan, A. S. u. E. Heymann-Melbourne, **Bestimmung des elektrokinetischen Potentials in konzentrierten Lösungen durch die Strömungs-Strommethode.** (J. Colloid Sci. **4**, 157, 1949).

Die Strömungspotential-Methode (streaming potental method) eignet sich nur bei Konzentrationen $< 10^{-3}$ n zur genauen Bestimmung des elektrokinetischen Potentials. Für höher konzentrierte Lösungen (z. B. 0,1 n) wird die Strömungs-Strommethode (streaming current method) verwendet, bei der anstatt der üblichen Messung des Strömungspotentials (E) und des Widerstandes (R) zwischen den Elektroden der Strömungsstrom (E/R = I) gemessen wird. Hierüber werden theoretische Ausführungen gemacht.

E. Gruner (Clausthal)

Landall, H. D. u. R. G. Herrmann-Chicago, Ill., **Probenahme von Flüssigkeits-Aerosolen durch Drähte, Zylinder und Flächen und der tatsächliche Anstoß der Tröpfchen an diese.** (J. Colloid Sci. **4**, 103, 1949).

Die Versuche erstrecken sich auf die Verwendung von Drähten, horizontalen und vertikalen Flächen und zylindrischen Körpern als Sammler bei der Probenahme von Flüssigkeits-Aerosolen (n-Butylphthalat mit Zusatz von 1—5% Phenyl-α-Naphthylamin zur leichteren analytischen Erkennung) in einem Windkanal. Mittels mikroskopischer und chemischer Analysen werden Windgeschwindigkeit, Oberflächen- und Teilchengrößen bestimmt, zwischen denen bestimmte Beziehungen bestehen, die ebenso wie die Teilchengröße-Verteilung in der Wolke, bei Verwendung horizontaler Flächen nach der Stokesschen Regel berechnet werden können. Die Übereinstimmung zwischen mikroskopischer und chemischer Bestimmung ist nicht nur abhängig von der Sorgfältigkeit der mikroskopischen Untersuchung, sondern auch von der Art der Probenahme. Der tatsächliche Anstoß der Teilchen (impaction effiency) an das im Windkanal befindliche Objekt wird durch eine Beziehung zwischen Windgeschwindigkeit, Teilchendurchmesser und -Dichte und Objektdurchmesser gegeben.

E. Gruner (Clausthal)

Thiele, H.-Kiel und H. Lück-Köln, **Richtwirkung verschiedener Ionen auf anisotrope Kolloide.** (Z. Naturforsch. **3b**, 393, 1948).

Anisodiametrische Solteilchen können nicht nur mechanisch durch Strömung oder durch elektrische oder magnetische Kraftfelder, sondern auch durch oberflächenaktive Stoffe, durch Phasengrenzflächen oder durch Elektrolyte ausgerichtet werden. Bringt man z. B. einen Salzkristall in ein Sol mit anisotropen Teilchen, so entsteht um den Kristall herum durch Flockung allmählich ein Gel. In vielen Fällen geschieht dieser Vorgang als eine gerichtete Koagulation. Besonders deutlich ist diese Ionotropie bei V_2O_5- oder $Fe(OH)_3$-Solen, deren Teilchen Stäbchenform besitzen, zu beobachten. Bei der näheren Untersuchung ergab sich, daß sowohl anisotrope Gele als auch positiv oder negativ doppelbrechende Gele entstehen können. Aus den Versuchen mit etwa 150 Salzen lassen sich zunächst allgemeine Gesetzmäßigkeiten für die Entstehung dieser Erscheinungen nicht ableiten, vor allem sind Wertigkeit der Salzbestandteile und Oberflächenspannung der Elektrolytlösung nicht maßgeblich daran beteiligt, obgleich das letztere bei der Verwendung nichtionogener Kristalle als Koagulationsmittel wahrscheinlich doch der Fall ist. Dagegen zeigt sich, daß die Ausrichtung der Kolloid-Stäbchen durch die verschieden große Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen des Elektrolyten bedingt wird. Bei vorauseilenden Kationen werden die negativen Ladungen der V_2O_5-Stäbchen elektrostatisch angezogen und richten sich radial zum bereits vorhandenen Gel aus. Die Folge davon ist eine negative Doppelbrechung des Gels. Bei vorauseilenden Anionen tritt dagegen Abstoßung ein und das Stäbchen stellt sich tangential zum Gel ein, die Doppelbrechung ist positiv. $Fe(OH)_3$ muß entsprechend seiner positiven Ladung die umgekehrten Erscheinungen zeigen.

E. Gruner (Clausthal)

IV. Methoden, Apparate, Analyse

Falconer, S. A., **Vorbehandlung von Mineraloberflächen für die Schaumflotation.** (Mining Engin. **1**, Transactions **184**, 247, 1949).

Die Arbeit stellt eine eingehende Zusammenstellung der physikalischen und chemischen Maßnahmen dar, die man mit Vorteil am Erz anwenden kann, um die Bedingungen der Schaum-Flotation so günstig wie möglich zu gestalten: Waschprozesse zur Entfernung von Verschmutzungen der Mineraloberfläche, Entfernung von störenden Kolloidstoffen, Schlammanfällen oder löslichen Verbindungen, mechanische oder chemische Oberflächenaktivierung. Die Durchführung derartiger Maßnahmen erhöht nicht nur das rein metallurgische Resultat, sondern vermindert auch durch die Schaffung eines besseren Phasenkontaktes den Verbrauch an Reagenzien bei der Flotation, verringert die Flotationsdauer und den Apparateaufwand. Die Entfernung von Schlammanteilen und besonders von löslichen Salzen (Oxydationsprodukte) ist vor allem wichtig bei der Sulfidflotation, weil in den meisten Fällen die Verunreinigungen hier störend wirken. Es wird andererseits aber auch darauf aufmerksam gemacht, daß solche Oxydationsprodukte in gewissen Fällen auch der Flotation förderlich sein können. Besondere Beachtung haben diese Maßnahmen als Vorbereitung für eine weitere chemische Oberflächenbehandlung bzw. für die Schaffung eines für die Flotation günstigen Oberflächenzustandes („conditioning"). Hierzu und über die dazu nötigen physikalischen und technischen Bedingungen werden in vielen Beispielen nähere Ausführungen gemacht.

E. Gruner (Clausthal)

Bransom, S. H. und W. J. Dunning-Brindol, **Die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung mit dem photoelektrischen Sedimentometer.** (J. Soc. chem. Ind. **68**, 80, 1949).

Das Prinzip der Methode ist bereits von Schloesing (Compt. rend. **136**, 1608, 1902; **137**, 9, 398, 1903) und Oden (Proc. Roy. Soc. Edinburg 1915, 36, 219) verwendet worden. Es beruht darauf, daß die Änderung der Intensität eines Lichtstrahles photoelektrisch gemessen wird, der durch die zunächst homogene, sich aber durch die Sedimentation dauernd verändernde Suspension geleitet wird. Als Beobachtungsobjekt dienten Glaskügelchen, die durch Verstäuben von Glaspulver durch eine Flamme hergestellt worden waren, in der Größenordnung von 20—30 μ Durchmesser. Als Suspensionsmedien von geeigneter Viskosität erwiesen sich „Nervan BN extra", „Calsolene oil F" und „Lubrol W". Die Resultate der so gewonnenen Teilchengrößeverteilung stimmen mit den durch der mikroskopischen Methode gewonnenen bei dunkelblauem Glas gut überein. Für weißes, farbloses Glas sind die beiden Kurven (Größenverteilung in %/Teilchengröße) gegenseitig verschoben, aber sonst einander vergleichbar, was auf gewisse Schwierigkeiten bei der mikroskopischen Methode zurückgeführt wird.

E. Gruner (Clausthal)

van Krevelen, D. W. und P. J. Hoftijzer, Gleen, Niederlande, **Trocknung von granuliertem Material. II. Trocknung von Granulaten in rotierenden Trocknern.** (J. Soc. chem. Ind. **68**, 91, 1949).

Die Arbeit bringt eine Beschreibung der Ofenarten, des Weges des Trockengutes durch sie, der Verweilzeit in ihnen und die mathematische Auswertung dieser Faktoren. Das Produkt aus Verweilzeit (t), Anzahl der Umdrehungen (n) in der Zeiteinheit, Verhältnis von Größe und Länge (d/l) und der Tangente des Neigungswinkels des Ofens (tang. α) ergibt die Ofenkonstante. Die Trocknungsgeschwindigkeit von Granulat mit einem Gehalt an löslichen Salzen ist viel geringer als die von frei fallendem Granulat, aber das Verhältnis dieser beiden Trockengeschwindigkeiten vergrößert sich mit der Anzahl der Umdrehungen. Als Beispiel dient die Trocknung eines Düngemittel-Granulates (Nitrokalk).

E. Gruner (Clausthal)

Dyer, E., **Elektronenzeitmesser für Viskositätsmessungen.** (Text. Printer, Bleacher, Finisher **98**, 405, 1947) (nach Melliand Textilber. **29**, 286, 1948).

Dieses Gerät dient zur Zeitbestimmung für Viskositätsmessungen von trüben Flüssigkeiten mit einem Kugelfallviskosimeter. Hierbei durchläuft die Kugel nach einem zeitlichen Abstand von einigen Sekunden 2 Abstoppmarken, die als Kondensatoren ausgebildet sind. An die Kondensatoren ist ein radiofrequentes Wechselfeld gelegt. Beim Durchlauf der Kugel ändert sich die Kapazität des betreffenden Kondensators, was leicht zu messen ist. Auf diese Weise läßt sich die Durchlaufzeit sehr genau bestimmen, bei einer Falldauer von 2,5 sek. auf 0,01 sek. genau.

Teves (Mannheim)

Bacher, K.-Bacharach/Rh., **Über die Bestimmung der elastischen Konstanten von Gesteinen mit Ultraschall.** (Erdöl und Kohle **2**, 125, 1949).

Es wird an ca. 3 mm dicken Platten des Gesteins durch Messung des Grenzwinkels der Totalreflexion die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der transversalen und der longitudinalen Schallwellen bestimmt und hieraus in bekannter Weise Schubmodul, Elastizitätsmodul und Poissonsche Konstante errechnet. Die Methode versagte bei Glimmerschiefer und Sandstein wegen vollständiger Absorption der Ultraschallenergie. Die ermittelten Longitudinalwellen-Geschwindigkeiten liegen mit Ausnahme von Basalt an der oberen Grenze der für seismische Frequenzen angegebenen Geschwindigkeitsintervalle.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Kölbel, H.-Homberg und F. Engelhardt-Bad-Homburg v.d.H., **Zum Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese.** (Erdöl und Kohle **2**, 52, 1949).

Verff. erbringen experimentellen Nachweis für die Gleichartigkeit der Arbeitsweise des Kobalt- und Eisenkontaktes: An beiden Kontakten führen die Reaktionen über Wasser, bei der wesentlich höheren optimalen Synthesetemperatur am Fe-Kontakt wird dieses jedoch durch weitgehende Einstellung des Wassergasgleichgewichtes wieder verbraucht.

Zur Erfassung der verschiedenen Formen der Kohlenoxydhydrierung unter einheitlichen Gesichtspunkten wird eine Arbeitshypothese zur Diskussion gestellt, nach welcher für die Fischer-Tropsch-Synthese die Anwesenheit von Karbiden grundsätzlich unwichtig, ausschlaggebend jedoch das CO-H-Sorptionsverhältnis und damit das Aktivierungsverhältnis ist, das durch Druck, Partialdruckverhältnis und Temperatur bestimmt wird. So wird z. B. nach der Hypothese die mit zunehmender Karbidbildung erfolgende Abnahme der in der Anlaufphase am Co-Kontakt starken Methanbildung durch eine Inhibitorwirkung des Karbids gegenüber einer übermäßigen Wasserstoff-Aktivierung erklärt.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Pesez, M. M., **Eine neue Methode für einen chemischen Wassernachweis.** (B. Soc. chim. France **1948**, 11—12, 1108).

Um kleine Mengen Wasser (bis 1:10000) in nichtwäßrigen Lösungsmitteln nachzuweisen, benutzt Verfasser die Zersetzung von Bleitetraazetat in Bleisuperoxyd (was jodometrisch bestimmt werden kann) und Bleiazetat in Gegenwart von Spuren Wasser.

K. Hoffmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Grosse-Oetringhaus, H.-Momheim/Rh., **Über die Analyse von Kohlenwasserstoffen. 4. Mitteilung: Die Analyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffen.** (Erdöl und Kohle **2**, 286, 1949).

Eingehende Darstellung der Apparaturen, wie sie in den Hydrierwerken Pölitz A. G. zur Analyse der gasförmigen Kohlenwasserstoffe entwickelt wurden. Die verschiedenen Methoden unterscheiden sich im wesentlichen in der Art der Abtrennung des Methans, das zusammen mit dem „Unkondensat" in einer Orsat-Apparatur bestimmt wird. Die übrigen Kohlenwasserstoffe werden in einer Füllkörperkolonne bei —78° C (2000 Torr) oder bei —115° C (30 Torr) feinfraktioniert. Molgewichtsbestimmung der Fraktionen geschieht mit der Stockschen Schwebewaage.

W. Trautvetter (Troisdorf)

VI. Biochemie und Medizin

Lepeschkin, W. W.-Bethesda, **Die Wirkung von Ultraschall auf Serumproteine.** (J. phys. Colloid Chem. **53**, 335, 1949).

Bei der Einwirkung von Ultraschallwellen auf menschliches Serum treten Änderungen des durchschnittlichen Molekulargewichtes der Serumproteine auf, die mit den vom Verfasser früher (Biochem. Z. **318**, 15, 1947) angewandten Methoden (longitudinale Streuung ultraroter Strahlen, Azetontitration nach Jirgensons) messend verfolgt werden. Durch Ultraschall von 285 KHz wird bei Exposition von 1 Min. bei alkalischer Serumreaktion eine Zunahme des mittleren Molekulargewichts der Serumproteine, bei längerer Einwirkung dagegen eine Verminderung hervorgerufen. Bei saurer Reaktion ist nur eine Abnahme des Molekulargewichts feststellbar. Ultraschall von 2871 KHz bewirkt nur in der ersten Sekunde eine Erhöhung und anschließend eine Herabsetzung der mittleren Molekülgröße. Eine Beschallung von 10 Min. ändert die Fällbarkeit der Serumeiweißkörper durch Ammonsulfat nicht. Da auch keine Veränderung der Viskosität auftritt, glaubt Verfasser die Bildung hydrophiler Gruppen ausschalten zu können. Dagegen hält es der Autor für möglich, daß durch die Einwirkung des Ultraschalls im Falle einer Molekülverkleinerung salzartige Bindungen (—$COONH_3$—) gelöst, bzw. im Falle einer Molekülvergrößerung neu gebildet werden. Die Tatsache, daß die bei saurer Reaktion zu beobachtende Molekülaggregation durch heteropolare Bindungen zustande kommt und offenbar deshalb besonders unstabil gegenüber Ultraschallwellen ist, würde sich mit dieser Auffassung gut vereinbaren lassen.

Die bei längerer Beschallung auftretenden Veränderungen der Eiweißstruktur werden in dieser Arbeit nicht untersucht.

H. E. Schultze (Marburg)

Martin, N. H., **Herstellung und Eigenschaften von Serum- und Plasmaproteinen. XXI. Reaktionen mit Bilirubin.** (J. amer. chem. Soc. **71**, 1230, 1949).

Die bisher in der Literatur erwähnten Befunde, nach denen Bilirubin selektiv durch die Albuminfraktion des Plasmas gebunden wird, werden durch die Elektrophorese- und Lichtabsorptions-Versuche des Autors mit kristallisiertem Human- und Rinderalbumin bestätigt. Die gebildeten Albumin-Bilirubin-Komplexe sind in einem weiten p_H-Gebiet beständig und entsprechen einer ungefähren Zusammensetzung aus 3 Mol Bilirubin und 1 Mol Albumin. Nach Substitution freier NH_2-Gruppen im Albumin durch den Guanidylrest (Verf. von Greenstein, J. Biol. Chem. **109**, 529, 1925) ist das Bindungsvermögen des Albumins stark herabgesetzt.

Von den zur Untersuchung gelangten gereinigten Globulinfraktionen vermögen das metallbindende β_1-Globulin und das reine γ-Globulin kein Bilirubin zu binden. Dagegen muß für α-Globuline die Möglichkeit der Komplexverbindung von Bilirubin durchaus bejaht werden, denn in verschiedenen Präparaten mit einem stark angereicherten Gehalt an α_1- und α_2-Globulinen erweist sich das Bilirubinbindungsvermögen als wesentlich höher als es dem Albuminanteil in diesen Präparaten entspricht.

H. E. Schultze (Marburg)

Goebel, W. F. und G. E. Perlmann, **Die Wirkung von Lithiumperjodat auf kristallines Rinderserumalbumin.** (J. exper. Med. (Am.) **89**, 479, 1949).

Durch 72-stündige Einwirkung einer wäßrigen Lösung von $LiJO_4$ auf kristallines Rinderserumalbumin (bei Zimmertemperatur) wird eine tiefgreifende Strukturänderung des nativen Albumins hervorgerufen. Es werden Veränderungen in der elektrophoretischen Beweglichkeit und im Absorptionsspektrum beobachtet. Das oxydierte Albumin ist gelblich gefärbt, bei p_H 3,5 in H_2O unlöslich und durch gesättigte Ammonsulfatlösung viel leichter fällbar als das Ausgangsmaterial. Es weist ferner einen geringeren N, S, Cystin- und Tyrosingehalt auf und enthält kein Tryptophan mehr. Durch die Behandlung mit $LiJO_4$ verliert das Serumalbumin auch sein Antigenvermögen, wenn es auch von Antiseren, die durch Immunisieren von Kaninchen mit nativem Rinderalbumin gewonnen wurden, noch schwach präzipitiert wird.

H. E. Schultze (Marburg)

Cann, J. R., J. G. Kirkwood, R. A. Brown und O. J. Plescia, **Die Fraktionierung von Proteinen durch Elektrophorese-Konvektion. Ein verbesserter Apparat und seine Verwendung zur Fraktionierung von Diphtheriantitoxin.** (J. amer. chem. Soc. **71**, 1603, 1949).

Der von den Autoren konstruierte Apparat besteht aus einer sehr schmalen und hohen Elektrophoresezelle, die seitlich durch Zellulosemembranen von den Elektrodenräumen abgegrenzt wird. Der Stromdurchgang erfolgt horizontal. Nach oben und unten steht die Zelle durch ein System feiner Kanäle mit zwei Flüssigkeitskammern von 100 bzw. 50 ccm Inhalt in Verbindung. Zu Versuchsbeginn werden alle Teile der Apparatur mit Ausnahme der oberen Kammer, die zur Aufnahme der zu fraktionierenden gepufferten Proteinlösung vorgesehen ist, mit Pufferlösung gefüllt. Der im elektr. Feld durch die größere Dichte der bewegten Eiweißteilchen ausgelöste Konvektionsstrom verläuft in vertikaler Richtung und bewirkt eine allmäh-

liche Anreicherung der beweglichen Proteine in der Bodenkammer, während die weniger beweglichen Proteinfraktionen in der oberen Kammer zurückbleiben und wie bei der Elektrodekantation nach Pauli und Adolf (Biochem. Z. **152,** 360, 1924) nach Erreichung eines Gleichgewichtszustandes laufend entnommen werden können. Der erzielbare Fraktionierungseffekt hängt von der Feldstärke, dem p_H, der Ionenstärke, der Eiweißkonzentration und der Dauer der Elektrophorese ab.

Die Leistung des Verfahrens wird bei einem Diphtherieantitoxin enthaltenden Pseudoglobulin vom Pferd mit 36% γ-Globulin erprobt. Nach dreimaliger Beschickung der Apparatur mit 1 proz. Lösung des Pseudoglobulins in Phosphatpufferlösung p_H 6,5, Ionenstärke 0,1 und anschließender Nachbehandlung der isolierten Bodenfraktion in gleichem Milieu enthält die obere Kammer 53% γ-Globulin, die untere 14% γ-Globulin + 9% T-Komponente. Die nochmals mit dem Inhalt der oberen Kammer unter gleichen Bedingungen durchgeführte Elektrophorese-Konvektion führt dann zur Anreicherung der T-Komponente auf 28% in der Fußkammer, während in der Kopfkammer der γ-Globulingehalt auf 74% erhöht wird (Feldstärke stets 2 Volt/cm). H. E. Schultze (Marburg)

Cann, J. R., R. A. Brown und J. G. Kirkwood, **Die Fraktionierung von Rinderserumproteinen durch Elektrophorese-Konvektion.** (J. amer. Chem. Soc. **71,** 1609, 1949).

Mit der zuvor (J. amer. chem. Soc. **71,** 1603, 1949) beschriebenen Apparatur wird eine Fraktionierung der in 250 ccm Rinderserum enthaltenen Proteine durch Elektrophorese-Konvektion durchgeführt. Bei p_H 6,5 und Ionenstärke 0,1 (Phosphatpuffer) bleiben 80—87% der γ-Globuline in der oberen Kammer als weitgehend unbewegliche Fraktion zurück. Nach Isolierung lassen sie sich in eine aus 88% γ_2-Globulin und eine aus 74% γ_1-Globulin bestehende Unterfraktion trennen. Aus der sich bei der ersten Fraktionierung in der Bodenkammer ansammelnden Hauptfraktion beweglicher Serumproteine werden durch erneute Elektrophorese-Konvektion weitere γ_1-Globulinmengen in der Kopfkammer angereichert, während sich bei der elektrophoretischen Fraktionierung der in die Fußkammer abgewanderten Anteile bei Verwendung von Phosphatpuffer p_H 5,0 und Ionenstärke 3,0 eine Anreicherung der β-Globuline in der oberen Kammer bewerkstelligen läßt. Durch zwei weitere Fraktionierungsversuche in demselben Milieu ergibt sich schließlich eine aus 71% β_2- und β_3-Globulinen bestehende Fraktion. Bei der Durchführung des Verfahrens ist eine mehrfache Anwendung der Gefriertrocknung zur Erzielung ausreichender Eiweißkonzentrationen erforderlich.

Die jeweilige Dauer der Elektrophorese läßt sich rechnerisch ermitteln. Folgende Störfaktoren sind zu berücksichtigen: 1. Der osmotische Flüssigkeitstransport aus den Elektrodenräumen in die Elektrophorese-Konvektionszelle, dem durch Herabsetzung der Feldstärke und Erhöhung der Ionenstärke entgegengewirkt werden kann. 2. Die vorzeitige Einstellung eines stationären Zustandes, bevor alle beweglichen Proteine aus der oberen Kammer entfernt sind, wird durch die entgegengesetzte Ladung einzelner Komponenten begünstigt und kann mitunter durch p_H-Änderung behoben werden. 3. Die Zerstörung des Konvektionsstromes in der Zelle kann durch Erhöhung der Viskosität oder durch Herabsetzung der Feldstärke rückgängig gemacht werden. H. E. Schultze (Marburg)

Perlmann, G. E., **Die elektrophoretischen Eigenschaften des Plakalbumins.** (J. amer. chem. Soc. **71,** 1146, 1940).

Das nach Linderstrøm-Lang und Mitarb. (Arch. Biochem. **19,** 340, 1948) durch kurzfristige Einwirkung der Proteinase des Bac. subtilis auf kristallisiertes Ovalbumin erhaltene Plakalbumin unterscheidet sich vom Ausgangsalbumin nicht nur durch eine abweichende Kristallform, sondern auch durch eine verschiedene elektrophoretische Beweglichkeit. Diese liegt bei p_H-Werten unter 7,0 um $0{,}5—0{,}6 \cdot 10^{-5}$ höher als die des reinen Ovalbumins, während sich bei etwas alkalischer Reaktion keine Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Albumine feststellen lassen. Der isoelektrische Punkt des Plakalbumins, bei dessen Bildung u. a. Glutaminsäurereste abgespalten werden, liegt unabhängig von der Ionenstärke um 0,14 p_H-Einheiten höher als der des Ovalbumins. Da bereits MacPherson, Moore und Longsworth (J. biol. Chem. **156,** 381, 1944) ein modifiziertes, vom Plakalbumin elektrophoretisch verschiedenes Ovalbumin auf fermentativem Wege darstellen konnten, scheint es möglich zu sein, ein gut charakterisiertes Protein in verschiedene andere ebenfalls wohl definierte Proteine durch Enzymeinwirkung zu überführen.

H. E. Schultze (Marburg)

Hess, E. L. und A. F. Deutsch, **Biophysikalische Studien über Plasmaproteine. IX. Trennung und Eigenschaften von Immunglobulinen aus Hyperimmun-Rinderseren.** (J. amer. chem. Soc. **71,** 1376, 1949).

Bei Anwendung des früher beschriebenen Alkohol-Fraktionierungsverfahrens (Hess u. Deutsch J. amer. chem. Soc. **70,** 84, 1948) auf Hyperimmunseren von Rindern, die mit Newcastle-Virus und lebenden Brucella abortus-Organismen behandelt worden waren, zeigt sich, daß die zu 90% aus γ-Globulinen bestehende, in 18% Alkohol bei p_H 7,6 unlösliche Fraktion die Hauptmenge der Antikörper enthält. Nach weiterer Zerlegung dieser Fraktion in die beiden elektrokinetisch verschiedenen, in ihrer Sedimentationskonstante (7,4 s) aber übereinstimmenden γ_1- und γ_2-Globuline erweist sich die löslichere γ_1-Fraktion vom I. P. = 5,85 als antikörperreicher als die normale γ_2-Fraktion vom I. P. = 7,35 (μ = 0,1).

Im Gegensatz hierzu hatten Van der Scheer Wyckoff und Clark (J. Immunol. **39,** 65, 1940) gefunden, daß das Pferd auf bakterielle Antigene vorwiegend mit einer Vermehrung der γ_2-Globuline anspricht, worin ein weiterer Beweis für die auch von anderer Seite (H. E. Schultze, Biochem. Z. **308,** 266, 1941) nachgewiesene Abhängigkeit der Antikörperstruktur von der Art des Spenders zu sehen ist.

Was nun die Homogenität der isolierten γ_1- und γ_2-Globuline des Rinderimmunserums betrifft, so weisen zwar die Sedimentations- und Elektrophoreseversuche bei hoher Ionenstärke auf vorhandene Monodispersität hin. Durch elektrophoretische Ausbreitung bei niederer Ionenstärke (μ = 0,01) und durch Löslichkeitsstudien kann jedoch eindeutig nachgewiesen werden, daß beide Komponenten unhomogen sind und mindestens aus 2 Komponenten bestehen.

Am Beispiel des γ_1-Globulins wird gezeigt, daß das Ausbreitungsphänomen bei niederer Ionenstärke im p_H-Gebiet des isoelektrischen Punktes durch Umpolen völlig rückgängig gemacht werden kann.

H. E. Schultze (Marburg)

Zöllner, Eymer u. Scheid-München, **Möglichkeiten und Grenzen der Elektrophorese in der Pathophysiologie der Plasmaeiweiße.** (Dtsch. med. Wschr. 74, 486, 1949).

Die Bezeichnung der Bluteiweißkörper als Albumin, α- und β-Globulin, Fibrinogen und γ-Globulin ist insofern willkürlich, als diese Benennung ausschließlich auf Grund der Wanderungsgeschwindigkeit dieser Proteine bei der Elektrophorese gewählt wurde. Diese ist nur von der Nettoladung der Moleküle abhängig. Über Größe, Form, Gewicht, Hydration und Ladungsverteilung ist nichts ausgesagt.

Die einzelnen Fraktionen sind im physikalisch-chemischen Sinne nicht einheitlich. Unter pathologischen Bedingungen läßt sich nicht entscheiden, welcher Anteil einer Fraktion vermehrt oder vermindert ist.

An physiologischen Eigenschaften der einzelnen Fraktionen ist bisher bekannt, daß den Albuminen die Aufrechterhaltung des kolloidosmotischen Druckes obliegt, daß die γ-Globuline die meisten Immunkörper enthalten, daß die α- und β-Globuline vorwiegend Lipoidträger sind und daß β_1 den metallbindenden Eiweißanteil enthält.

59% des normalen Serums ist Albumin, 5,3% α_1-Globulin, 8,7% α_2-Globulin, 15% β-Globulin und 12% γ-Globulin.

Bei der exsudativen Entzündung ist die Vermehrung der α- und β-Globuline charakteristisch. Bei der fibrösen Entzündung besteht eine isolierte γ-Globulinvermehrung. Bei der Nephrose steht einer Hypalbuminaemie eine Vermehrung der α- und β-Globuline gegenüber mit einer Reduktion der γ-Globuline. Bei malignen Tumoren scheinen sich keine erheblichen Eiweißveränderungen im Serum zu finden. Bei multiplem Myelom kann das vermehrte Eiweiß entweder in Form des Bence Jonesschen Eiweißkörpers ausgeschieden werden oder als Vermehrung einer der Globulinfraktionen im Serum in Erscheinung treten.

R. Gösswald (Köln/Rh.)

Micheel, F., E. Istel und E. Schnacke-Münster i. W., **Einführung von schwefelhaltigen Gruppen in Proteine.** (Chem. Ber. 82, 131, 1949).

Die Einführung von schwefelhaltigen Gruppen in Proteine ist deshalb von Interesse, weil diese Körper für verschiedene Prozesse im Eiweißstoffwechsel notwendig sind.

In der Kälte reagieren Eiweißstoffe mit Formamid unter Bildung von Derivaten, die vom Ausgangsmaterial abweichen. Unter gleichzeitiger Einwirkung von Schwefelkohlenstoff erfolgt wahrscheinlich eine Reaktion mit freien Aminogruppen zu der Gruppierung CNHC(S)SH. Am übersichtlichsten verläuft die Reaktion mit Thio-Ameisensäure, die sowohl in Substanz als auch in ätherischer Lösung reagiert. Die Kondensation mit Dithioameisensäure war in wäßriger Lösung bei p_H 8—8,5 bei Zimmertemperatur durchführbar. Die gewonnenen „Thioproteine" zeigen positive Schwefelbleiprobe und positive Thioprobe.

Angriffsort für die Dithioameisensäure ist wahrscheinlich das ε-C-Atom des Lysins oder anderer endständiger Aminogruppen. Peptidbindungen und Säureamidgruppen reagieren nicht. Auch der Indolrest des Tryptophans oder die OH-Gruppe des Tyrosins scheiden für die Reaktion aus.

Behandlung von Gelatine mit Formamid und CS_2 ermöglicht die Gewinnung einer hornartigen Substanz. Gelatine ergibt mit Thioformamid eine zähe, klebrige Masse unter Eintritt von Schwefel in das Eiweißmolekül. Desaminogelatine vermehrt bei derselben Behandlung seinen Schwefelgehalt. Dithioameisensäure läßt sich mit Gelatine zu der gelben Thioformylgelatine umsetzen. In ähnlicher Weise wurden Thioformylkasein, -edestin, -ovalbumin, -d, l-Leuzin und ihre Desaminoderivate dargestellt.

R. Gösswald (Köln/Rh.)

VII. Technische Kolloidforschung

b) Metallurgie

Kufferath, A., **Die Herstellung hitzebeständiger Metallwerkstücke durch besondere Oberflächenveredlung.** (Metalloberfl. 1, 171, 1947).

In vielen Fällen besteht die Notwendigkeit zur Verwendung hitzebeständigen Materials. Nachdem bewährte Werkstoffe wie etwa die der Gruppen „Nichrotherm" und „Ferrotherm" nicht mehr ausreichend zur Verfügung stehen, treten Verfahren in den Vordergrund, die auf der Werkstoffoberfläche hitzebeständige Aluminiumlegierungen erzeugen. Es handelt sich im wesentlichen um die Verfahren des Kalorisierens, Alumetierens und Alitierens.

Beim Kalorisieren werden die Gegenstände aus Eisen oder Kupfer mit einem Gemisch von Aluminiumpulver, Zink (oder Graphit, Tonerde, Bentonit-Sand) und Salmiak umgeben, stark erhitzt und anschließend nachgeglüht. Die Schichtdicken betragen etwa 200—500 mμ.

Beim Alumetieren wird Aluminium mit einer Elektro-Spritzpistole aufgespritzt und durch Erhitzen unter Luftabschluß gezwungen, in das Grundmetall hineinzudiffundieren.

Ein Kohlenstoffgehalt des Eisens stört beim Kalorisieren und Alumetieren. Sehr verbreitet ist auch das Verfahren des Alitierens der Fr. Krupp AG. Hierbei wird der Gegenstand in einem Pulver einer Al-Fe-Legierung mit 50% Al geglüht. Bei 1000° entstehen Al-haltige Schichten von 1 mm Dicke bei geringfügiger Volumzunahme.

Andere Verfahren, die mit einem Zusatz von Chrom arbeiten, haben in der Praxis bisher geringe Bedeutung erlangt. F. Peters (Hagen)

Neuert, H., **Kontaktpotentialmessungen an bestrahlten Metalloxydoberflächen.** (Z. Naturforsch. 3a, 226, 1948).

Unter gewissen Bedingungen kann durch Glimm- und Koronaentladungen eine Aktivierung und damit eine Änderung des Elektronenaustrittspotentials an Zählrohrkathoden erfolgen (H. Neuert, Z. Naturforsch. 3a, 221, 1948). Zur experimentellen Nachprüfung wurde die zeitweise Änderung des Elektronenaustrittspotentials von schwach oxydierten Metalloberflächen nach Bestrahlung mit Hilfe der Kelvinschen Methode der Kontakt-Potentialdifferenz-Messung ermittelt. Untersucht wurden Oberflächen von Cu, CuO, Fe, Fe_2O_3, Ni, Mn, Zn, Al, Al_2O_3, die frisch poliert waren und infolge der Berührung mit Luft sicherlich mit einer dünnen Oxydschicht überzogen waren. Es zeigte sich, daß derartige Metalloberflächen häufig nach Einwirkung von kurzwelliger UV-Strahlung, von Röntgenstrahlung, durch mechanische Bearbeitung (Schmirgeln, Polieren) und auch durch Aufladung mit Ionen oder Elektronen aus einer Gasentladung eine Aktivierung erfahren, die sich in einer Änderung des

Kontaktpotentials und damit der Elektronenaustrittsarbeit äußert. Das Kontaktpotential klingt aber im Verlaufe von Minuten oder Stunden ab, so daß wieder der Ausgangswert erreicht wird.
F. Peters (Hagen)

Hempel, M. u. H. Wiemer, **Dauerfestigkeit von Sintereisen-Werkstoffen.** (Arch. Metallk. **3**, 11, 1949).

Im Gegensatz zur ruhenden Belastung sind die Schwingungseigenschaften der Sintereisenwerkstoffe nur wenig bekannt. Daher untersuchten Verf. den Einfluß der Pulverart und des Preßdrucks auf die Biege- und Verdreh-Festigkeit von kaltgepreßten und gesinterten Eisenwerkstoffen. Als Versuchswerkstoffe wurden grobes Reduktionspulver (Vogt-Pulver) und ein feinkörniges Kompaktpulver (DPG-Schleuderpulver) verwendet. Außerdem wurden Sinterstahlproben aus Hametagpulver und zum Vergleich schmelzmetallurgisch hergestellte Weicheisenproben untersucht.

Unter Verwendung von Biege-Flachproben und Verdreh-Rundproben wurden Dauerversuche nach dem Wöhlerverfahren und bei einer Grenzlastspielzahl von 10^7 mit einer Biege-Wechsel-Prüfmaschine, Bauart Schenck, ausgeführt. Es wurde festgestellt, daß die Art des Ausgangspulvers, die Porigkeit und die Dichte des Werkstücks die Zeit- und Wechselfestigkeit der Sinterwerkstoffe bestimmen.

Das Verhältnis von Verdreh- zu Biegefestigkeit ergab sich zu 0,575. Der Einfluß der Werkstoffart ergibt sich aus einer Gegenüberstellung der Zugfestigkeits-Wechselfestigkeits-Schaulinien von Sinterwerkstoffen mit denen anderer Werkstoffe wie Stählen, Gußeisensorten und Leichtmetallegierungen. Danach besitzt Sintereisen etwa die gleiche Wechselfestigkeit wie Leichtmetallegierungen, während die Gußeisensorten etwas höhere Werte liefern.
F. Peters (Hagen)

Silbereisen, H., **Eine Methode zur Verdichtung komplizierter Metallpulverkörper.** (Z. Metallk. **40**, 66, 1949).

Pulvermetallurgischer Verfahren bedient man sich, wenn dadurch physikalische und fertigungstechnische Vorteile erzielt werden können. Nach den bisherigen Verfahren konnten nur einfachere Körper ohne größere Schwierigkeiten und kompliziertere nur mit großem Aufwand hergestellt werden. Besonders bei der Herstellung formschwieriger Werkstücke ist zu beachten, daß der Sinterkörper einen kleineren Raum einnimmt als das Ausgangsmaterial, so daß man nicht einfach mit „Negativformen" arbeiten kann. In Anlehnung an ein Verfahren der Porzellanindustrie konnte ein neues Verfahren zur Verdichtung von Metallpulvern entwickelt werden, das in seinen Grundzügen beschrieben wird. Mit Hilfe dieses Verfahrens konnte der Technik ein neuer Weg zur Erzeugung von Massenteilen erschlossen werden.
F. Peters (Hagen)

Ergang, R., **Über die Potentialbildung von Eisen in gepufferter Essigsäure.** (Z. Metallkunde **40**, 76, 1949).

Die Messungen des allgemein als konstant angesehenen Normalpotentials des Eisens erscheinen zweifelhaft, da sich eine Abhängigkeit vom pH-Wert erwiesen hat. Die vom Verf. durchgeführten Messungen des Eisenpotentials in gepufferten Azetatlösungen von pH 4—7 zeigen, daß es in diesem Bereich um 0,1 V unedler ist als das Wasserstoff-Gleichgewichts-Potential. Bei zusätzlicher anodischer Polarisation und zunächst auch bei kathodischer Polarisation ist die Eisenelektrode unpolarisierbar. Diese beiden Erscheinungen werden durch die Annahme eines sich bei 0,1 V Überspannung bildenden Eisenhydrids erklärt. Die Messung der Korrosion bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen führt zu dem Ergebnis, daß die Eisenauflösung in 8%iger Azetatlösung bei pH=8, in 1%iger Azetatlösung bei pH=5,25 unter Luftzutritt ein Maximum erreicht. Dieses Verhalten wird durch den Sauerstoffgehalt der Lösung und den Oxydgehalt der Metalloberfläche erklärt. Bei höherem pH ist die Wasserstoffabscheidung an der relativ dicken und schlecht leitenden Oxydschicht gering. Mit steigender Azidität wird die Schichtdicke des Oxyds geringer, die Leitfähigkeit der Schicht steigt, die Wasserstoffentwicklung und die Korrosion nehmen zu. Bei weiterer Steigerung der Azidität verschwindet schließlich die Oxydschicht. Damit wird die Wasserstoffentwicklung geringer und die Korrosion nimmt ab. F. Peters (Hagen)

Dawihl, W. und U. Schmidt, **Über Zusammenhänge zwischen Herstellungsverfahren von Eisenpulvern und deren Kristallhärte.** (Z. Metallkunde **40**, 117, 1949).

Während lose, noch nicht durch Pressen mechanisch beanspruchte Eisenpulver unabhängig von ihrer Herkunft eine gleiche Mikrohärte haben, treten an gepreßten Sinterkörpern bedeutende Härteunterschiede auf. Nicht über den Schmelzweg hergestellte Pulver (Reduktions-, Schwamm-Pulver) zeigen eine höhere Mikrohärte als die über den Schmelzweg gewonnenen Wirbelschlag- und Schleuderpulver. Die schon durch geringe Preßdrucke hervorgerufene hohe Mikrohärte der Reduktionspulver steigt mit dem Preßdruck erheblich an. Die Härteunterschiede können durch lange Sinterdauer oder durch Nachmahlung zum Verschwinden gebracht werden. Sie werden auf zusätzliche Spannungen — Sinterspannungen — zurückgeführt, die durch unregelmäßigen Aufbau der Pulverkörner infolge Lunkerbildung und Oxydeinschlüssen sowie Unregelmäßigkeiten in der äußeren Begrenzung hervorgerufen werden. Aus diesen Gründen beeinflussen Gestalt und Aufbau des Einzelkorns die mit der Mikrohärte zusammenhängenden Eigenschaften des Sinterkörpers. F. Peters (Hagen)

Thews, E. R., **Die pyrolytische Plattierung von Kupfer, Eisen und Stahllegierungen mit Molybdän, Wolfram und Chrom.** (Metalloberfl. **2**, 193, 1948).

Unter Anwendung des aus der Nickelmetallurgie bekannten Karbonylverfahrens wurden in neuerer Zeit im Ausland neue pyrolytische Verfahren entwickelt, die die zur Karbonylbindung befähigten Metalle Chrom, Wolfram und Molybdän zur Erzeugung von Metallplattierungen verwenden. Deren Vorteil ist die Herstellung von vollkommen reinen Metallschichten sowie beliebiger Legierungen mit Kohlenstoff bis zu 35 Atomprozent, die sich durch hohe Härte sowie mechanische und chemische Beständigkeit auszeichnen. Die Entwicklung ist noch nicht abgeschlossen, und besonders die Verfahren zur Herstellung von Molybdän- und Wolfram-Karbidplattierungen sind sehr aussichtsreich. Eine derartige Anlage für Wolfram- und Molybdänplattierung wird beschrieben, und der Einfluß von Temperatur, Druck, Zu-

satz von Wasserstoff und Wasserdampf auf die Plattierung und deren Kohlenstoffgehalt wird diskutiert. Die Plattierungen weisen zuweilen zwei Arten von Fehlern auf: eine netzartige polygonale Rißbildung, die an Wolfram-Plattierungen beobachtet wurde, und Abblätterungserscheinungen an harten und dickeren Karbonylplattierungen aller Art. Besondere Aufmerksamkeit muß Maßnahmen zur Erzielung einer guten Haftfestigkeit wegen der verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Untergrund und Metallauflage geschenkt werden. An einzelnen Beispielen wird die Arbeitsfolge beim Plattieren besprochen.

F. Peters (Hagen)

Roßteuscher, F.-Frankfurt a. M., **Die Entwicklung und Anwendung der Atramentverfahren unter den heutigen Wirtschaftsbedingungen.** (Arch. Metallk. **3**, 66, 1949).

In zusammenfassenden Ausführungen werden nach einem Überblick über die Grundlagen und die Entwicklung der Phosphatierung Vergleiche über die Atramentverfahren hinsichtlich der Güte und Widerstandsfähigkeit der Schutzschichten, der Wirtschaftlichkeit der Verfahren und der Anwendungsmöglichkeiten angestellt. Man unterscheidet Langzeit- und Kurzzeitverfahren. Das Atrament-A-Verfahren ist ein Langzeitverfahren und arbeitet mit Manganphosphatlösungen unter Zusatz von freier Phosphorsäure und geringen Eisenmengen. Die Schichten werden mit zunehmender Behandlungszeit stärker und mit zunehmendem Alter der Bäder poröser und eisenhaltiger und damit unwirksamer. Eine Abkürzung der Behandlungszeit wird durch Zusätze von organischen Stickstoffverbindungen wie Anilin, Pyridin, u. a. erreicht. In einer Abart werden geringe Mengen Bisulfit zugesetzt. In den Bädern des Atrament-Zi-Verfahrens werden Zinkphosphate als schichtbildende Komponente verwendet. Die Schichten sind schlecht haltbar. Das Verfahren ist nach Ausbildung des Atrament-C-Verfahrens, eines Kurzzeitverfahrens, als überholt zu bezeichnen. Dieses wurde aus dem Atrament-Zi-Verfahren unter Anwendung von Zinkchlorat als Oxydations- und Depolarisationsmittel entwickelt. Die Behandlungszeit beträgt nur wenige Minuten. Die Schutzschicht ist 1,5—5 μ stark und besteht aus eng verfilzten Nädelchen von Zinktriphosphat, die die Oberfläche vollkommen gegen eine weitere Einwirkung des Bades abdecken. Das Atrament-K-Verfahren arbeitet bei Raumtemperatur, ebenfalls mit Zinkchlorat als Beschleuniger, und ergibt sehr dünne, biegefähige Schichten von 1—3 μ Dicke. Die Lösung kann auch aufgespritzt oder aufgestrichen werden. Für Zink und Zinklegierungen wird eine Mischung von Mangan- und Zink-Phosphat im sog. Atrament-M-Verfahren angewendet.

F. Peters (Hagen)

Fenner, E. und L. Koch, **Der Schutz des Eisens durch thermisch erzeugte oxydische Bedekkungsschichten (Thermoxydverfahren).** (Arch. Metallk. **2**, 53, 1948).

Eine vorläufige Mitteilung über bisher vorliegende Untersuchungsergebnisse an thermisch erzeugten Eisenoxyd-Schutzschichten. Das Verfahren ist auf Eisenteile beschränkt, die keine nachträgliche Verformung oder schlagartige Beanspruchung mehr erleiden. Die Oberflächenschichten sind hart, abriebfest und weitgehend korrosionsbeständig. Der Aufbau der Zunderrinde ist noch nicht sorgfältig untersucht.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe

Koch, P. A., **Glasfäden-Untersuchungen. VII. Über die Beziehungen zwischen Feinheit und Festigkeit bei Glasfäden.** (Glastechn. Ber. **22**, 161, 1949).

Die theoretischen Grundlagen für die Festigkeitseigenschaften von Glasfäden werden besprochen. Die spezifische Festigkeit hängt bei gegebenen Dimensionen sowohl von dem Herstellungswie auch von dem Prüfverfahren ab. Älteren Untersuchungen, die das nicht berücksichtigten, werden neuere gegenübergestellt, die eine Zunahme der Festigkeit mit abnehmendem Fadendurchmesser deutlich erkennen lassen.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Rueß, G.-Regensburg, **Raman-Spektrum und Glasstruktur.** (Glastechn. Ber. **22**, 173, 1949).

Die Ramanspektren der Gläser bilden eine weitere Stütze für die Netzwerktheorie der Glasstruktur. Ebenso findet die Annahme, daß im Glas eine gemischte chemische Bindung vorliegen muß, eine weitere Bestätigung.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Smekal, A.-Graz, **Ultrarot- und Ramanspektren von Oxydgläsern.** (Glastechn. Ber. **22**, 177, 1949).

Unter besonderer Bezugnahme auf eine Arbeit von B. D. Saksena (Proc. Ind. Acad. (A) **11**, 93, 1940) gibt der Verf. einen ergänzenden Beitrag zu dem vorhergehenden Aufsatz von Rueß. Die Deutung von diskreten Eigenfrequenzen muß notwendig an die inneren Schwingungen von miteinander verknüpften SiO_4-Tetraedern, nicht von isolierten Tetraedern, anknüpfen. Es treten grundsätzlich andere und zahlreichere Eigenschwingungen als bei isolierten Tetraedern auf. Auch die Übereinstimmung gewisser Ramanfrequenzen von Silikatgläsern und silikatfreien Borgläsern kann plausibel gemacht werden.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Driesch, H., **Festigkeits- und Dehnungseigenschaften der Glasfäden in Abhängigkeit vom Wässern.** (Melliand Textilber. **29**, 375, 1948).

Systematische Untersuchungen liegen bisher in Veröffentlichungen nicht vor. Als Nässungsmittel wird destilliertes Wasser von 18° C angewandt. Der vorliegende erste Teil der Arbeit bringt eine Beschreibung der Versuchseinrichtung, eine Definition der benutzten Bezeichnungen und die Beantwortung der Frage nach der Zahl der erforderlichen Versuche aus einer Fehlerdiskussion.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Jebsen-Marwedel, H.-Gelsenkirchen, **Einblick in den Mechanismus des Einschmelzens von Gläsern. Kapillarität als treibende Kraft. (Mikrostudie II an systematischen Miniaturschmelzen.)** (Glastechn. Ber. **22**, 4, 1948).

Die Beobachtungen werden in Beziehung gesetzt zu Vorgängen im technischen Glasschmelzbetrieb. Bei vorgeformten Glasteilchen bleibt die Oberfläche mehr oder weniger als Bereich erhalten, in dem bevorzugt Substanzverlagerung, Schlieren- und Blasenbildung eintritt. Bei der Homogenisierung und der Beeinflussung der Blasenausscheidung ist die Kapillarität von Einfluß.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Bobeth, W., **Elastizitätsuntersuchungen an Glasfäden-Verfahrensmöglichkeiten und Ergebnisse.** Melliand Textilber. 28, 409, 1947).

Verschiedene in der Textiltechnologie übliche Prüfmethoden werden bezüglich ihrer Brauchbarkeit bei Glasfäden untersucht. Die Gewichtsbelastungsmethode an langen Fadenstücken erweist sich als besonders geeignet. Die geringe Bruchdehnung bei den vorliegenden Verfahren ergibt sich als vollelastisch. Zum Vergleich der elastischen Eigenschaften von Glasfäden mit denen von Bau- und Apparategläsern wird der Elastizitätsmodul berechnet: $E = 5930$ kg/mm^2.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

f) Gerberei

Oehler, R. und T. J. Kilduff, **Behandlung von Leder mit synthetischen Harzen.** (J. Amer. Leather Chemists Ass. 44, 151, 1949).

Leder kann mit Akryl- und Methakrylharzen imprägniert werden durch Behandeln a) mit den Monomeren und anschließender Polymerisation im Leder, b) mit einer Lösung der Polymeren und folgender Entfernung des Lösungsmittels. Weiterhin wird ein Verfahren beschrieben, die Imprägnierung mit gelöstem Polysulfid-Gummi (Thiokol LP-2) durchzuführen. Es gelingt, nach Verfahren a) unter Verwendung kleiner Polymerisationskammern pflanzlich gegerbtes Leder mit 50% Harz (aus Methylakrylat) zu beladen, nach b) kann man in pflanzliches Leder 25%, in Chromleder 50% Harz einführen. Militäroberleder konnte mit 50% Thiokol imprägniert werden. Physikalische Lederuntersuchungen zeigen, daß die Abriebfestigkeit pflanzlicher Sohlleder durch Einpolymerisation von n-Butyl-Methakrylat um 95% erhöht wird. Wasseraufnahme und Wasserdampfdurchlässigkeit nehmen nach der Imprägnierung um 95% bzw. 60% ab.

Hj. Grunewald (Darmstadt)

Weir, C. E., **Die Schrumpfungsgeschwindigkeit von Sehnenkollagen. — Reaktionswärme, Entropie und freie Energie der Schrumpfung von unbehandeltem Kollagen. — Einwirkung von Säure, Salz, Pickel und Gerbung auf die Aktivierung von Sehnenkollagen.** (J. Amer. Leather Chemists Ass. 44, 108, 1949).

Aus umfangreichen Schrumpfungsmessungen an Sehnenkollagen wird auf thermodynamischem Wege abgeleitet, daß es sich bei der Schrumpfung um eine Reaktion 1. Ordnung handelt, wobei Reaktionswärme (ΔH), Entropie (ΔS) und freie Energie ($\Delta F_{60^\circ C}$) bei unbehandelten Sehnen zu durchschnittlich 141 kcal/mol, 349 cal/mol, °C, und 24,7 kcal/mol bestimmt wurden. In sauren und alkalischen Lösungen nehmen die drei Größen ab, bei allen Gerbungen mit Ausnahme der Chromgerbung steigt ΔF, während ΔS stärker als ΔH sinkt. Die Chromgerbung erhöht die drei Werte beträchtlich. — Die relativ hohen Werte für ΔH und ΔS deuten auf Reaktionen zwischen großen Molekülen hin, wobei ΔH vermutlich mit dem Aufbrechen von Bindungen des Kollagens, die Entropieänderung mit einer Disorientierung erklärt werden kann. — Es wird ein Gleichgewicht zwischen inaktivem (A-) Kollagen und zur Schrumpfung aktiviertem (B-) Kollagen angenommen, für dessen Lage ΔF charakteristisch ist.

Hj. Grunewald (Darmstadt)

g) Kautschukchemie

Howland, L. H., W. E. Messer, V. C. Neklutin und V. S. Chambers, **Der Einfluß niedriger Polymerisationstemperaturen auf einige Eigenschaften von GR-S-Vulkanisaten.** (Rubber Age [N. Y.] 64, 459, 1949).

Redox-Polymerisate aus Butadien und Styrol (71/29), die man bei 5°, 2° und —18° C unter Variation der Aktivator- und Reglerkomponenten und zum Teil unter Verwendung modifizierter deutscher Redox-Ansätze herstellte, wurden in Mischungen vom Laufflächentyp geprüft, wobei im wesentlichen folgende Ergebnisse erhalten wurden:

Das Niveau der Zerreißfestigkeit liegt um ca. 30% über dem von Vulkanisaten aus normalem GR-S oder GR-S-10. Eine besonders ausgeprägte Verbesserung gegenüber diesen, bei 50° C hergestellten Standardtypen erzielen die Tieftemperatur-Polymerisate hinsichtlich der Ermüdungsrißbeständigkeit; sie lassen darüber hinaus vor allem auch eine deutliche Überlegenheit des Abtriebs und bis zu einem gewissen Grade auch verarbeitungstechnische Vorteile (Spritzgeschwindigkeit, Quellung am Mundstück, Schrumpfung) erkennen.

Fromandi (Leverkusen)

Brock, L. W., G. H. Swart u. E. V. Osberg, **Fortschritte auf dem Kautschuk-Gebiet 1947/48.** (Rubber Age [N. Y.] 64, 465, 1949).

Die Verfasser vermitteln einen zusammenfassenden Bericht (mit 363 Literaturstellen) über die in den beiden letzten Jahren durchgeführten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Kautschuk-Elastomeren, der Polymerisation, des Latex, der Misch-, Vulkanisations- und Prüfverfahren, der maschinellen Hilfsmittel, des Eigenschaftsbildes und der Verwendung von Kautschuk in der Technik. Der Tieftemperatur-Kautschuk wird in Verbindung mit den neuen „Furnace"-Rußen als ein Meilenstein des Fortschrittes auf dem Gebiet der Kautschuktechnologie bezeichnet.

Fromandi (Leverkusen)

Januar-Tagung der Hochpolymer-Physiker in New York. (Rubber Age [N. Y.] 64, 482, 1949).

Das Tagungsprogramm umfaßt ca. 30 Vorträge über die Physik von Natur- und Kunstkautschuk, Kunststoffe und Fasermaterialien. Die meisten Vorträge werden in kurzen Zusammenfassungen wiedergegeben.

Witte, R. S., B. A. Mrowca und E. Guth, Schallgeschwindigkeit und Abnahme der Schallstärke in Butyl- und GR-S-Kautschuk. — Ivey, D. G., B. A. Mrowca und E. Guth, Geschwindigkeit und Abnahme der Stärke von Ultraschallwellen in Natur- und Kunstkautschuk. — Ferry, J. W., J. N. Ashworth und W. M. Sawyer, Die Wellenfortpflanzung als Maß für die Steifheit von Polyisobutylen- und Polyvinylazetat-Lösungen. — Buchdahl, R., L. E. Nielsen und Rita Reveault, Dynamische und mechanische Eigenschaften einiger Hochpolymerer. — Ballou, J. W. J. C. Smith, Akustische Messungen physikalischer Eigenschaften von Polymeren. — Sack, H. S. und R. W. Aldrich, Elastische Verluste von Elastomeren bei Ultraschall-Frequenzen. — Sauer, J. A. und J. Marin, Kriech- und Dämpfungseigenschaften von Polystyrol. — Halsey, G. D., Jr., Beziehungen zwischen nichtlinearem E-Modul unter Einbeziehung des Fließens und dem Bruch von Sekundärbindungen. — Zapp, R. L. und E. Guth, Verstärkung und Quellung von Butyl-Füllstoff-

Systemen. — Barker, R. S., W. O. Seifert und J. H. Dillon, Eine kinetische Darstellung der Elastizität. — Flory, P. J., N. Rabjohn und M. C. Shaffer, Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Kautschuk-Vulkanisaten vom Grad der Vernetzung. — Spencer, R. S. und G. D. Gilmore, Zustandsgleichung für Polystyrol. — Stein, R. S., S. Krimm und A. V. Tobolsky, Beziehungen zwischen Struktur, mechanischen Eigenschaften und Schlag-Biegefestigkeit in Polymeren. — Brice, B. A., Das Verhalten eines Streulicht-Fotometers für die Bestimmung hoher Molekulargewichte. — Brillmeyer, F. W. Jr. und W. H. Stockmayer, Eine Methode für die Bestimmung der Verteilungsbreite des Molekulargewichtes. — Heller, W., Bestimmung der Teilchengestalt aus dem Tyndalleffekt. — Riseman, J., Die gegenseitigen Beziehungen einiger hydrodynamischer Eigenschaften von flexiblen Molekülen in Lösung. — Conant, F. S., G. L. Hall und G. R. Thurman, Beziehung zwischen dem Gough-Joule-Koeffizient und dem Modul von Kautschuk-Vulkanisaten. — Miller, E., I. Fankuchen und H. Mark, Polymerisation im festen Zustand. — Beatty, J. R. und J. M. Davies, Zeit- und Belastungseffekte im Verhalten von Kautschuk bei niedrigen Temperaturen. — Boyer, R. F., Die Verträglichkeit, Wirksamkeit und Flüchtigkeit von Plastikatoren. — Merz, E., L. Nielsen und R. Buchdahl, Mechanische Eigenschaften von aus Lösungen gegossenen Polystyrolfilmen. — Hall, M. B. und W. E. Mochel, Infrarot-Studien von Neopren. — Brown, A., Röntgenstrahlen und Diffraktions-Studium der Dehnung und Relaxation von Polyäthylen. — Huggins, M. L., Makromolekulare Nomenklatur. — Remington, W. R., und E. K. Gladding, Gleichgewichtszustände beim Trocknen von Nylon mit sauren Farbstoffen. — Madorsky, S. L., S. Straus, D. Thompson und L. Williamson, Pyrolyse von KW-Polymeren. — Kolb, H. J. und E. F. Izard, Dilatometrische Studien von Hochpolymeren. I. Übergangstemperatur 2. Ordnung; II. Kristallisation aromatischer Polyester. — Wall, L. A., Massenspektographische Studien der Pyrolyse v. Copolymeren.

Fromandi (Leverkusen)

Braendle, H. A., H. C. Steffen und J. R. Sheppard, **p_H-Wert und Struktur von Ruß und ihr Einfluß in Kautschuk-Mischungen.** (India Rubber W. **1948**, 119, 57).

Vor dem Kriege wurden in der Hauptsache sauer charakterisierte Gasruße in der amerikanischen Kautschukindustrie verarbeitet; der Einsatz von synthetischem Kautschuk zwang zu einer Ausweitung der Ruß-Produktion, wobei vor allem der neue Furnace-(Brennofen-)Ruß in den Vordergrund des Interesses rückte, der einen p_H-Wert von 6—8 aufweist und die alten Gasruß-Typen langsam zu verdrängen scheint. Das gilt vor allem für die neuesten Ruß-Qualitäten mit sehr feiner Teilchengröße und hoher Verstärkerwirkung, zu denen „Statex K" gehört. Der hohe p_H-Wert dieser Ruße veranlaßt eine schnellere Vulkanisation der Mischungen und damit eine erhöhte Anvulkanisations-Tendenz, die man zunächst durch eine Reduktion der Beschleunigerdosierung zu beseitigen versuchte, wodurch jedoch eine empfindliche Qualitätseinbuße des fertigen Gummiartikels auftrat. Als besonders vorteilhaft erweist sich dagegen die Verarbeitung eines Beschleunigers mit stark verzögertem Vulkanisationseinsatz (Benzothiazylsulfonamid), gegebenenfalls in Verbindung mit einem Verzögerer, z. B. einem Nitrosoamin, bei sorgfältiger Abstimmung der Schwefeldosierung. So eingestellte Laufflächen-Qualitäten mit Naturkautschuk und „Statex K" zeigten hinsichtlich ihres Abriebwiderstandes und ihrer Ermüdungsbeständigkeit eine deutliche Überlegenheit gegenüber Vulkanisaten mit Gasruß. — Die Verstärkerwirkung eines Rußes ist eine Funktion seiner Struktur- und Teilchengröße bzw. seiner spezifischen Oberfläche. Hierbei spielt, worauf ausführlich hingewiesen wird, die Strukturcharakteristik eine besondere Rolle; sie beeinflußt auch das Eigenschaftsbild der Rohmischungen und ihr verarbeitungstechnisches Verhalten, insbesondere beim Einsatz von Butadien-Styrol-Polymerisaten.

Fromandi (Leverkusen)

Sell, H. S. und R. J. Mc Cutcheon, **Gegen Stoßbeanspruchung beständige Harz-Kautschuk-Verschnitte.** (India Rubber W. **1948**, 119, 66).

In den beiden letzten Jahren haben Polymerisate mit hohem Styrolgehalt als verstärkende und härtende Zusatzstoffe für Natur- und synthetischen Kautschuk breiten Eingang in der kautschukverarbeitenden Industrie gefunden. Es handelt sich hierbei im wesentlichen um Produkte mit 70—95% Styrol + 30—5% Butadien, die z. Z. vornehmlich in verhältnismäßig niedrigen Dosierungen, bezogen auf die eigentliche Kautschuksubstanz der Mischungen, für die Herstellung von Fußbodenbelag, Besohlungsmaterial und ähnliche Artikelgruppen verarbeitet werden. Die vorliegende Arbeit dagegen beschäftigt sich mit den Einsatzmöglichkeiten und dem Eigenschaftsbild von Mischungen derartiger Produkte (z. B. Pliolite S 6) mit verhältnismäßig niedrigen Kautschukzusätzen und den daraus abgeleiteten Vulkanisaten. Derartige Mischungen, z. B. 75 Teile Pliolite S 6 + 25 Teile Kautschuk, können auf den üblichen Kautschuk- bzw. Kunststoff-Verarbeitungsmaschinen hergestellt und vulkanisiert werden. Bereits in der Rohmischung führt der Kautschukzusatz bei praktisch gleichbleibender Wärme-Deformationsbeständigkeit und verhältnismäßig niedrigem Härteabfall zu einer bemerkenswerten Erhöhung der Stoßempfindlichkeit. Diese Erhöhung findet eine zusätzliche Steigerung durch den Vulkanisationsvorgang, besonders in Verbindung mit den üblichen Vulkanisationsagenzien. Das gleiche gilt vor allem auch für die Biegefestigkeit. Je höher der Zuschlag an Verschnitt-Kautschuk in derartigen Kombinationen gewählt wird, umso größer wird ihre Beständigkeit gegen Stoßbeanspruchung, während die Steifheit abfällt. In dieser Richtung verhält sich Naturkautschuk, GR-S, Nitril-Kautschuk und Neopren durchaus ähnlich; lediglich Pliolite S 6-Verschnitte mit Butylkautschuk ergeben einen verhältnismäßig ungünstigen Effekt. Die Mischungen können durch Zusatz von Füllstoff (geprüft bis zu 30 Vol.%) modifiziert und so auf den jeweiligen Verwendungszweck abgestimmt werden. Die fertigen Artikel sind hochglänzend und können poliert und auf Holz- und Metall-Verarbeitungsmaschinen behandelt werden.

Fromandi (Leverkusen)

Krause, A. H., H. E. Scott und A. C. Susie-Gary (USA Ind.), **Herstellung und Eigenschaften von Cyclokautschuk.** (Rubber Age **64**, 189, 1948).

Unter spezieller Erwähnung der Type „Marbon B" werden die wichtigsten Methoden zur Herstellung von cyclisiertem Kautschuk angegeben und Angaben über die strukturellen Unterschiede verschiedener Cyclokautschuk-Produkte gemacht.

O. Bächle (Leverkusen)

Sibiriakoff, I., **Theoretische Ansichten über as Problem der Latex-Eindickung. I.** (Rev. gén. Caoutchouc **25**, 478, 1949).

Latex kann entweder durch Wasserentziehung ittels Verdampfung, Filtration oder Ausfrieren nter Gewinnung eines Voll-Latex mit sämtlichen estandteilen oder auf Grund der Dichte-Unterchiede von Rahm (0,9042 bei 30°) und Serum 1,0237) durch Zentrifugieren, Abrahmung oder lektrodekantation konzentriert werden. Die drei tzteren Methoden werden unter Berücksichtigung er Theorien über Beeinflussung der Stabilität von atex durch physikalische (Größe und Ladung der eilchen) oder chemische (Enzyme und Fermente ermindern durch Hydrolyse die Stabilität der stalisierenden Proteine) Faktoren miteinander verlichen. Zentrifugieren bewirkt Trennung von Rahm nd Serum schon nach einer Minute ohne Tempeaturänderung, aber 6—8% des Kautschuks bleiben n Serum. Abrahmung, die durch Zugabe von ummilösung (z. B. 0,085% Ammoniumalginat) beleunigt werden kann, verläuft günstiger, da nur —5% Kautschuk in das Serum gehen, dauert aber rei Wochen. Elektrodekantation, eigentlich eine rt von Elektrophorese, dauert 10 Stunden bei nem Kautschukgehalt des Serums von 1—2%, hat war eine Temperaturerhöhung zur Folge, ist aber s geeignetstes Verfahren der Eindickung anzuprechen. K. Steiner (Dachau)

Belmas, R.-Paris, **Beitrag zum physikalisch-hemischen Studium von Hevea-Latex. I. Die meallischen Kationen im Latex. II. Über die Adsorption der metallischen Kationen auf der Oberfläche er Latexteilchen.** (Rev. gén. Caoutchouc **26**, 341, 05, 1949).

I. Latex enthält kleine Mengen von Salzen, vorliegend Phosphate des K, Na, Ca, Mg und Fe, on denen namentlich die Erdalkalisalze von grom Einfluß auf seine Stabilität sind. Das Studium es chemischen Verhaltens dieser Salze im Latex at ihre kolorimetrische Mikrobestimmung erforerlich gemacht, die nach Zerstörung der organihen Substanz nach bekannten Methoden erfolgt.

II. Nach erfolgter Ultrazentrifugierung befindet ch der größte Teil der Erdalkalien auf der Oberäche der Kautschukteilchen adsorbiert, die Alkaen dagegen vorwiegend im Serum. Zu gleichen rgebnissen kommt man, wenn man dem Latex eitere Mengen Alkalien und Erdalkalien in Form slicher Salze hinzufügt. Unter Berücksichtigung er Flockungstheorie der Sole ist nach Ansicht des erfassers die Adsorption im vorliegenden Falle ein einfaches Phänomen, sondern man hat es ahrscheinlich mit zwei verschiedenen Prozessen u tun, nämlich einer Elektrosorption der metallihen Kationen an dem negativen Schirm der Kauchukteilchen und einer „indirekten" Adsorption, obei sich das Metall in wenig dissoziierter Form n ein organisches, selbst stark adsorbiertes Anion ndet. K. Steiner (Dachau)

Bolland, J. L., **Die Benzoylperoxyd katalysierte xydation von Äthyllinolat.** (Trans. Faraday Soc. **9**, 669, 1948).

Die kinetische Untersuchung der Reaktion des uerstoffs mit Äthyllinolat in Gegenwart von Benoylperoxyd als Katalysator führt zu dem Schluß, aß die Kettenstartreaktion durch monomolekulare issoziation des Benzoylperoxyds in Radikale verursacht wird. Die Kettenwachstumsreaktion gerecht folgendem Schema

$$R- + O_2 = RO_2$$
$$RO_2- + RH = RO_2H + R-$$

RH = Äthyllinolat
R— = das Radikal, das aus RH durch die Entfernung eines α-Methylwasserstoffatoms entsteht
RO_2— = das entstehende Peroxyd-Radikal.

Das Benzoylperoxydradikal erzeugt seinerseits neue R-Radikale. Der Kettenabbruch geschieht durch das Zusammentreten von zwei R- oder RO_2-Gruppen.

Beim Vergleich der Autooxydation des Äthyllinolats mit der katalysierten Reaktion zeigt sich auf Grund kinetischer Untersuchungen, daß bei beiden der Verlauf der Kettenwachstums- und Kettenabbruchreaktion gleich sein muß.

In Diagrammen werden die Werte für den Einfluß der Benzoylperoxydkonzentration auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Ä.-L., der Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf reines und mit Äthylstearat und Methyloleat verdünntes Ä.-L. angegeben. H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Mochel, W. E., L. F. Salisbury, A. L. Barney, D. D. Coffman u. C. J. Mighton, **Elastomere aus Fluoropren.** (Ind. Engng. Chem. **1948**, 40, 2285).

Zur Herstellung von Monofluoropren wird gasförmiger Fluorwasserstoff zu Monovinylacetylen im molaren Verhältnis 1:1,2 gegeben. Das Gemisch wird über einen aus Holzkohle und Quecksilbernitrat hergestellten Katalysator einer Temperatur von 50—100° C geleitet. Je nach den Arbeitsbedingungen, die im Original ausführlich beschrieben werden, beträgt die Ausbeute 50—70%.

Beim Polymerisieren verhält sich die Substanz fast wie Chlorbutadien; es reagiert nur langsamer. Genau so ist das fertige Polymerisat äußerst kälte- und ölbeständig. Bei 400—500% Dehnung ist seine Festigkeit 197—225 kg/qcm.

Mischpolymerisate mit Methylmethacrylat, Styrol, Acrylnitril u. a. lassen sich leicht herstellen und ergeben Stoffe, die in ihren Eigenschaften den reinen Ausgangsprodukten überlegen sind. So setzt z. B. 10% Styrol die Festigkeit bei 540% Dehnung auf 310 kg/qcm herauf. 15% Acrylnitril beipolymerisiert ergibt eine erhöhte Öl- und Kältebeständigkeit.

Die technische Ausführung der Polymerisation und späteren Vulkanisation werden ausführlich erläutert und in Tabellen technisch wichtige Eigenschaften (Kälte-, Licht-, Ölbeständigkeit, Dehnbarkeit, Festigkeit und Härte) des reinen Stoffes und seiner Mischpolymerisate angegeben.

Zum Schluß wird darauf hingewiesen, daß diese Stoffe erst im Labormaßstab eingesetzt werden können. H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Gall, W. M., **Über die Zusammensetzung von natürlichem und synthetischem Hartkautschuk.** (Rubber Age **65**, 417, 1949).

Naturkautschuk ist bei der Herstellung von Hartkautschuk dem synthetischen Produkt vorzuziehen. Genau gesprochen hat Hartkautschuk die Zusammensetzung $(C_5H_8S)_x$ und einen S-Gehalt von 47%, doch gibt es auch Sorten, die u. a. auf 100 Teile Kautschuk einen Mindestanteil von 25 T. S enthalten. Als Füllstoffe kommen hauptsächlich Hartkautschukpulver, ferner Ton, Schlämmkreide, Holzmehl, Nußschalenmehl und Kieselsäure in Frage. Als Beschleuniger sind Guanidine, Aldehydamine und Thiurame zu empfehlen. Eine Reihe von Vorschriften zur Herstellung von Artikeln aus Hartgummi wird angeführt. Die Herstellung von Hartgummi wird genau beschrieben. K. Steiner (Dachau)

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen

Frey-Wyssling, A. und H. Speich-Zürich, **Über die Durchdringbarkeit der Zellulosefasern.** (Helv. Chim. Acta **25**, 1474, 1942).

Beim Vergleich der Befunde mit dem Ambronnschen Imbibitionsversuch an Ramiefasern bei Gebrauch von Medien der Reihen: Aldehyde, Alkohole, Lipoide und Stickstoffbasen ergeben sich nur mit den beiden ersten die Kurven der Stäbchendoppelbrechung, bei den andern eine zur Abszisse parallele Gerade. (Die Deutung mit ausbleibender Eindringung der Flüssigkeiten überrascht in Hinblick auf histologische Erfahrungen mit ihnen.) Die Asymmetrie der Aldehydkurve kann wegen konstanter Lage des Fußpunktes der Ambronnkurve nicht auf Quellung zurückgeführt werden, sondern beruht wohl auf gerichteter Adsorption der Imbibitionsflüssigkeit. Unter den Alkoholen ergeben ein- und mehrwertige verschiedene Fußpunkte der Kurven (vergleichbar Speichs Vers. mit Stärkekörnern). Bei den Stickstoffbasen (zum Unterschied der Stärkekörner in Ramiefasern aufgenommen) wirkt wieder Adsorption (wohl durch die CO_2H-Gruppen) mit. Die Eigendoppelbrechung ergibt sich aus den Hauptbrechungskoeffizienten bei λ 550 mμ zu 0,0686, aus Gangunterschied und Dicke in lipophilen Medien zu 0,0657; der Doppelbrechungsausfall (4,4%) könnte auf ungeordnet vorliegende Zellulose hindeuten und steigt bei Quellung des Objekts an. Aus der Eigendoppelbrechung in mehrwertigen Alkoholen (0,0454) wird auf einen Quellungsgrad der ungequollenen Faser von 1,44 geschlossen. (Katz findet nach Gewichtsänderung im dampfgesättigten Raum 1,40). Die geringe Übereinstimmung des Quellens in mehrwertigen Alkoholen (wie in Wasser) und des Dichteausfalles wird mit mizellaren Fransen im Hohlraumsystem gedeutet, die weniger dicht als die optimal gepackten Faserketten sind. H.H. Pfeiffer (Bremen)

Blaker, H., R. M. Badger und Th. S. Gilmann-Berkeley, Cal., **Untersuchung der Eigenschaften gelöster Nitrozellulosemoleküle mittels der Methode der Lichtstreuung.** (J. physic. colloid Chem. **53**, 794, 1949).

Es wird eine Anordnung zur Messung des in einem Winkel von 90° gestreuten Lichtes ausführlich beschrieben, welche zwei Photozellen verwendet. Für die Absoluteichung wird Schwefelkohlenstoff benutzt und empfohlen, dessen Lichtstreuvermögen i/I zu $43{,}9 \cdot 10^{-6}$ bei 5461 Å und zu $136 \cdot 10^{-6}$ bei 4358 Å neu bestimmt wird. Für die Messung der Winkelverteilung des Streulichts wird eine photographische Methode ausführlich beschrieben, ebenso wird ausführlich beschrieben die sehr wichtige Entfernung hochmolekularer Verunreinigungen, welche besonders im Fall azetonischer und wäßriger Lösungen nicht durch Filtration sondern nur durch Zentrifugieren (mit etwa 30000-facher Erdbeschleunigung) zweckmäßig erfolgen kann. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hermans, P.H.-Utrecht, **Der Grad der seitlichen Ordnung in verschiedenen Kunstfasern, wie er sich aus Messungen mit Röntgenstrahlen ergibt.** (J. Polymer. Science **4**, 145, 1949).

Nach Andress beträgt bei Zellulose I das Intensitätsverhältnis von Gipfel II (Reflexe 021 + 002) zu Gipfel I (Reflex 101 + 10$\bar{1}$) theoretisch 3,15, dagegen hat bei Zellulose II das Intensitätsverhältnis von Gipfel II (Reflexe 021 + 10$\bar{1}$ + 002) zu Gipfel I (Reflex 101) den Wert 7,35. Bei Naturfasern, Holz- und Bakterienzellulose finden Verff. für das Verhältnis Werte zwischen 1,8 und 2,6, dagegen bei Kunstfasern aus regenerierter Zellulose Werte zwischen etwa 10 und 15, bei rekristallisiertem, vorsichtig verseiftem (normalem) Zelluloseazetat wird sogar der Wert 29 erreicht. Dem Quotienten II/I durchaus parallel geht der Betrag der Halbwertsbreite von I, während II im wesentlichen unverändert bleibt. Die Verff. ziehen den Schluß, daß die Ebene 101 eine bevorzugte Spaltebene ist und der lamellaren Ebene der bandförmigen Kristallite entspricht; wenn die durchschnittliche Dicke und gute Ausbildung der Lamellen zunimmt (und damit die Schärfe der Interferenz 101), so nimmt gleichzeitig die Häufigkeit dieser Bereiche (die relative Intensität von 101) ab (auch bei Konstanz des gesamten kristallinen Anteils). Dagegen sind die zusammenhaltenden Kräfte zwischen den Ebenen, die 10$\bar{1}$ und 002 entsprechen, offenbar größer, so daß hier geringere Änderungen zu beobachten sind.
Sippel (Freiburg i. Br.)

Olleman, E.D., D.E. Pennington u. D.M. Ritter, **Eine osmotische Molekulargewichtsbestimmung an gereinigter Ligninsulfosäure.** (J. Colloid Sci. **3**, 185, 1948).

Bei Ligninsulfosäuren vergorener Sulfitablauge, welche durch Kombination der Methode fraktionierter Fällung mit einer Extraktionsmethode gereinigt worden waren, ergab sich nach der osmotischen Methode (gesintertes Glas als Membran) für 30—40% des Materials ein mittleres Molekulargewicht von 1500—2000, für die übrigen 50—60% ein Molekulargewicht in der Nähe von 20000. Bei den Anteilen niedrigen Molekulargewichts durfte Kugelform der Moleküle angenommen bzw. ohne weiteres die Stokes-Sutherland-Einstein-Gleichung zur Berechnung des Molgewichts benutzt werden, bei den Anteilen höheren Molgewichts wurde zunächst viskosimetrisch das Achsenverhältnis der Moleküle ermittelt mittels der von Polson aus den Kuhnschen Vorstellungen entwickelten Gleichung (Kolloid-Z. 88, 51, 1939). Es wurde der Quotient 4,6 gefunden und eine demgemäß modifizierte Form der Stokes-Sutherland-Einstein-Gleichung benutzt.

Es wurde eine Störung entdeckt, welche infolge einer Anreicherung von Kieselsäure während der Diffusion bei den Messungen der vorangegangenen Mitteilung aufgetreten war (Pennington und Ritter, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 665, 1947).
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hermans, P. H.-Utrecht und Weidinger, **A. Röntgenstrahluntersuchungen über den kristallinen Bau der Zellulose.** (J. Polymer Science **4**, 135, 1949).

Eine Methode zur Bestimmung des kristallinen Anteils der Zellulose, die in einer in Appl. Physics noch erscheinenden Arbeit ausführlich beschrieben werden wird, wird kurz skizziert. Derjenige Anteil der von der Photometerkurve umschriebenen Fläche, welcher unterhalb der Grundlinie, die den Gipfelanteil begrenzt, nach Abzug der Korrektur für die inkohärente Strahlung und die Streuung durch die Luft noch übrigbleibt, wird als Maß für den amorphen Anteil genommen. Für alle untersuchten Kunstfasern aus rege-

rierter Zellulose einschl. derer aus (unter verniedenen Bedingungen) verseifter normaler Azeseide wurde rund 39% kristalliner Anteil genden, nur eine neue Faser G von Dupont besaß %, was auf eine andere Ursache als die vorndene vollkommene Orientierung zurückgeführt rden muß, da auch Fortisan (verseifte Azetatseckseide) und Lilienfeldfaser eine vollkommene ientierung aufweisen (Verseifte Azetatstreckde und Lilienfeldfaser zeigen nach E. Husenn unter dem Elektronenmikroskop feinfibrilre Struktur. Der Ref.) Möglicherweise hat auch rtisan einen ein wenig höheren kristallinen teil als die meisten anderen Fasern aus regenerter Zellulose. Durch Trockenmahlung mit der hwingmühle pulverisierte Zellulose besitzt nur kristallinen Anteil; durch nachträgliche Restallisation (Kochen) erhöht sich dieser Wert f rund 40%. Aus den Unterschieden der Betzungswärmen der beiden Pulverzellulosen kann e molare Kristallisationswärme von 5,4 Kcal Zellulose abgeleitet werden in guter Überstimmung mit der Rekristallisationswärme von Kcal für β-Glukose. Baumwolle, Flachs und mie haben 70% kristallinen Anteil, Zellstoff %, Valonia 65—70% und Bakterienzellulose %.

Sippel (Freiburg i. B.)

Work, R. W., **Der Einfluß von Änderungen im trag der strukturellen Ordnung auf die physilischen Eigenschaften von Zellulose- und Zeloseazetat-Garnen.** (Text. Res. J. **19**, 381, 1949). Brauchbare Röntgendiagramme von azetylierter umwolle erhält man, wenn das extrahierte Triat und der Rückstand getrennt untersucht wern. Beim Triazetat wird das Diagramm durch Erzen verbessert, beim Rückstand nicht. Diagramm von großer Schärfe (ähnlich wie bei anorganien Kristallen) werden erhalten, wenn der Verfung der gestreckten Zelluloseazetatfasern eine weichung (z. B. durch Dioxan-Wasser-Mischunn) vorangegangen ist; Diagramme kalt gestreckFasern erinnern mehr an mercerisierte Baumlle. Hohe Orientierung vermindert die Quertigkeit bei gestreckten (und verseiften) Zelluazetatfasern; elektronenmikroskopische Aufmen regellos zerteilter Fasern zeigen den Einß der Streckung (Bildung von Fibrillen). Wenn man mittels eines Piëzoquarzes einer gennten Faser Erschütterungen erteilt und mittels es zweiten Quarzes das Ergebnis aufzeichnet obei die Dauer der Stöße in der Größenordnung n 10^{-4} bis 10^{-5} sec ist), so erhält man Einblick das elastische Verhalten. Streckung erhöht den stizitätsmodul (bis zum 3,5-fachen), Spannung hrend der Messung ebenfalls, jedoch ist dieser fluß bei den höchstorientierten Fasern am gesten. Färbungen, wie sie zum Nachweis der fe von Baumwolle benutzt werden, eignen sich h zum Nachweis der Streckungseffekte bei verfter Zelluloseazetatfaser.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Tsien, P. C.-Shanghai, **Eine neue Methode der swertung von Röntgenstrahldaten für die Orienfung von Zellulosefasern.** (Text. Res. J. **19**, 330, chtrag S. 416 (mathematische Ableitung der grundenden Gleichung und Daten) 1949). Der Betrachtung zugrunde gelegt wird die funkiale Abhängigkeit der Kristallitanzahl in einem timmten Winkelbereich von der Größe des mit Faserachse gebildeten Winkels. Die Zerlegung der äquatorialen Intensität des 002-Reflexes in Komponenten ergibt die Winkel-Verteilung der Kristallite. Beim Vergleich mit den 101- und $10\bar{1}$-Ebenen wird eine gewisse Übereinstimmung gefunden.

Sippel (Freiburg i. B.)

Berkley, E. R., **Gewisse Änderungen in Struktur und Eigenschaften von natürlichen Zellulosefasern.** (Text. Res. J. **19**, 363, 1949).

Übersicht über die wesentlichen Unterschiede zwischen den verschiedenen natürlichen Zellulosefasern. Der Zusammenhang der mechanischen Eigenschaften mit der Winkelverteilung der Kristallite wird anhand schöner Röntgenfaserdiagramme z. B. von Hanf, Sisalhanf, Flachs, Ramie, Kapok und Spanischem Moos erläutert.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Eckert, P. und E. Herr, **Der Einbau von Brückenbindungen in Zellulosefasern mittels Diisozyanaten.** (Kunstseide und Zellwolle **25**, 204, 1947).

Die Verfasser beschrieben die Herstellung von Okta- und Tetramethylendiisozyanat aus den Estern der Sebazin- und Adipinsäure über die entsprechenden Säurehydrazide und Azide. Sie untersuchten die Einwirkung von Isozyanaten auf gequollene, wasserfreie Zellulosefasern. Mit Phenylisozyanat ließ sich die Zellulose bei 130 bis 140° C vollständig zum Zellulosetriphenylurethan verestern, wobei sie in Lösung ging. Bei der Umsetzung mit Okta- und Tetramethylendiisozyanaten blieb die Fasergestalt erhalten. Es wurde hierbei, wie Stickstoffbestimmungen nach Dumas ergaben, ein geringerer Veresterungsgrad erreicht. Bei der Reaktion mit Tetramethylendiisozyanat bildete sich ein Monoester, mit Oktamethylendiisozyanat wurde dagegen pro Zellobioseeinheit nur eine Hydroxylgruppe verestert. Es war ohne Bedeutung, ob konzentrierte oder mit Benzol oder Pyridin auf etwa 10% verdünnte Diisozyanatlösungen angewandt wurden. Die Produkte besaßen annähernd den gleichen Stickstoffgehalt. Auch mit noch verdünnteren Diisozyanatlösungen ließen sich bereits Veresterungen durchführen.

Diese Behandlung mit Diisozyanaten ändert weitgehend die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Zellulose. Sie wird unlöslich in Cuoxam, läßt sich nicht mehr färben, xanthogenieren und azetylieren. Dagegen ist es möglich, Zellulosediazetat im Einschlußrohr bei erhöhter Temperatur mit Oktamethylendiisozyanat teilweise zu verestern. Die Dehnung, die Quellung, das Wasseraufnahmevermögen und die Löslichkeit in n/10 NaOH bei 20° C nehmen ab. Die Festigkeit im nassen und trockenen Zustande wird erhöht, die relative Naßfestigkeit bis zu 50%.

D. Teves (Wiesbaden-Kostheim)

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben

Zerbe, C. und H. Höter, **Inhaltsanalyse von Schmierölen durch selektive Adsorption.** (Erdöl und Kohle **2**, 125, 1949).

Zur Beurteilung der zur Herstellung hochwertiger Schmieröle anzuwendenden Raffinationsverfahren bezweckt die Inhaltsanalyse der Ausgangs- und Endöle Kenntnisnahme der das Schmierverhalten kennzeichnenden Eigenschaften (z. B. Viskositätsindex = V.-J.) der Gruppen von Komponenten ähnlicher chemischer Konstitution, wozu eine Zer-

legung in diese Komponentengruppen vorausgehen muß. Hierbei erweist sich die adsorptive Trennung bei Verwendung von aktiver Bleicherde (Öl:Adsorbens = 1:10) bezüglich Arbeitsweise und Trennschärfe der extraktiven Methode überlegen, wie ausführlich an Versuchsergebnissen mit Naturölen dargelegt wird. Ähnliches gilt auch für Syntheseöle. Die Methode erhält noch dadurch besondere Bedeutung, daß für Fraktionen und Aufmischungen aus demselben Ausgangsöl ein charakteristischer Zusammenhang zwischen Brechungsindex und V.-J. festgestellt wird, wodurch die V.-J.-Bestimmung auf die einfache Messung der Brechungsindices zurückgeführt werden kann.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Kröger, C. und A. Kaller, **Das Oxydationsverhalten von Kohlenwasserstoffen. IV. Das Verhalten von Schmierölen bei der Oxydation in einem Versuchslager.** (Erdöl und Kohle **1**, 352, 1948).

In einem für die Untersuchung der Schmierölalterung sorgfältig durchentwickelten Versuchslager wird die Alterung von Schmierölen unter dem Einfluß von Sauerstoff bei Variation von Temperatur, Druck, Lagermetall und zugesetzten Antioxydantien anhand der Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme, der Veränderung des Öles und der Menge und Zusammensetzung der entstehenden gasförmigen Oxydationsprodukte verfolgt. Die Auswertung des umfangreichen Versuchsmaterials zeigt u. a., daß der Druck bei Vollschmierung keinen wesentlichen Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit besitzt, wohl aber die Temperatur und in Abhängigkeit von ihr das Material des Lagers. Die Einflußnahme Lager-Öl kann infolge entstehender Öloxydationsprodukte eine wechselseitige sein.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Kölbel, H.-Homberg, **Synthese von Schmieröl durch Alkylierung von Naphthalin.** (Erdöl und Kohle **1**, 308, 1948).

Die Synthese erfolgt über chlorierte Paraffinkohlenwasserstoffe, die nach der Friedel-Crafts-Synthese mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensiert werden. Beurteilt nach den Schmieröleigenschaften liefert das weitaus beste Syntheseprodukt chloriertes Kogasin aus der Fischer-Tropsch-Synthese (Fraktion 280—320°) kondensiert mit Naphthalin. Diese (1942—1945 großtechnisch hergestellten) Syntheseöle weisen sich nach ihren die Qualität kennzeichnenden chemischen und physikalischen Eigenschaften als hochwertige, den besten paraffinbasischen Naturölen gleichkommende Schmieröle aus. Das gleiche Bild liefern die Ergebnisse von Anwendungsversuchen in der Ölprüfmaschine und Erprobungsversuche an Otto-Motoren und Heißdampfmaschinen.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Stäger, H.-Zürich, **Reibung und Schmierung** (1. Mitteilung). (Schweiz. Arch. **15**, 97, 1949).

Verf. gibt unter Herausgreifen einiger markanter Beispiele über den gegenwärtigen Stand unseres Wissens eine Übersicht, die von der Gleitlagerüber die Hochdruckschmierung bis zur spanabhebenden und spanlosen Verformung der Metalle führt. Gegenwärtig gilt in der Forschung die besondere Aufmerksamkeit dem Anfangszustand der Schmierfilmbildung (Grenz- oder Epilamenschmierung). Neben der groben Oberflächenprofilierung spielt auch die Feinstruktur und die chemische Zusammensetzung eine wesentliche Rolle. Durch Seifenbildung wird der Erweichungspunkt und damit die Beständigkeit des Grenzfilmes erhöht. Bei der Hochdruckschmierung verhindern chemisch verankerte Grenzschichten (Phosphate, Chloride, Sulfide) das Verschweißen der Metalle. Die hohen Temperaturen und Drucke bei der spangebenden Bearbeitung verhindern die Bildung eines Flüssigkeitsfilmes. Man sorgt deshalb für die Entstehung von Reaktionsschichten zwischen Span und Schneidkante. Hier sind für die Wirksamkeit der Schmiermittel nicht so sehr die physikalischen als die chemischen Eigenschaften entscheidend. Bei der Kaltverformung werden neuerdings Phosphatüberzüge auf dem Metall niedergeschlagen, das dann eine größere Schmiermittelmenge (Ölsäure, Palmitinsäure, Naphthensäureseifen u. a.) adsorbieren kann.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Ferry, J. D. und J. E. Eldridge-Madison, Visc., **Untersuchung der Vernetzung von Gelatinegelen.** (J. phys. Colloid Chem. **53**, 184, 1949).

Durch den Abbau von Gelatine werden fünf Fraktionen eines Molgewichtes von 17000—44000 erhalten. Bei einer Konzentration von 60 g/l und einem $p_H = 7$ wurden in dem Temperaturbereich von 0°—40° C die spezifischen Drehungen und Festigkeiten während der Gelatinierung gemessen. Bei der Probe des Molgewichtes 34000 außerdem noch die Konzentrationen von 20—60 g/l.

Es stellte sich heraus, daß die spezifische Drehung konzentrationsunabhängig ist, mit steigender Temperatur zunimmt und dem Molgewicht umgekehrt proportional ist. Mischungen verhalten sich additiv.

Die Festigkeit (bestimmt mit Hilfe der Fortpflanzungsgeschwindigkeit transversaler Wellen) entspricht dem Quadrat der Konzentration und nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Quadratwurzel aus der Festigkeit ist eine lineare Funktion des mittleren Molekulargewichtes.

Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß hauptsächlich die Änderung der optischen Aktivität während der Gelatinierung entweder auf eine innere Vernetzung der Kettenmolekeln oder intermolekularen Umordnung zurückzuführen ist, während die Gelfestigkeit auf einer geringen Anzahl zwischenmolekularer Bindungen basiert.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Meyer, K. H., P. Bernfeld, A. Boisonnas, P. Gürtler und G. Noelting-Genf, **Stärkelösungen, -pasten und ihre molekulare Deutung.** (J. phys. Colloid Chem. **53**, 319, 1949).

Die beiden Stärkebestandteile Amylose (A) und Amylopektin (B) werden nach der Methode von Schoch mit Pentasol gefällt. Die Reinheit des Amylopektins wird durch Abbau mit β-Amylose nachgeprüft. Anschließend werden die Fraktionen abgebaut und nach verschiedenen Methoden untersucht, die jeweils ausführlich erklärt werden. Die nach Schoch gefällte Amylose wird durch heißes Wasser noch einmal gespalten, und man erhält folgende Molekulargewichte:

70° wasserlösl. Getreidest.	40000	Polym. Grad 250
70° wasserunl. Getreidest.	340000	Polym. Grad 2100
70° wasserlösl. Kartoffelst.	32000	Polym. Grad 200
70° wasserunl. Kartoffelst.	110000	Polym. Grad 700

Die Amylosefreiheit der „B-Fraktion" konnte nicht vollständig nachgewiesen werden. Weitere Versuche führen zu der Annahme, daß Amylopektin eine „buschförmige" Struktur hat und nicht

e von Haworth vorgeschlagene einander verıüpfter Fäden. Zu 95% sind α 1,4 glucosidische ndungen vorhanden und die Ringe sind über ohlenstoffatome α 1,6 miteinander verbunden. Jeoch ist auch α 1,2 und α 1,3 nicht ausgeschlossen. aut man die Substanz ab, so erhält man eine Anhl unterschiedlicher Tetra-, Tri- und Dimethylgluosen. Ihre eingehende Beschreibung würde zu eit führen.

Das Molgewicht des Amylopektins beträgt im

Getreide	45000	Polym. Grad 280
Kartoffel	180000	Polym. Grad 1100

mylopektin kristallisiert unter Gelbildung im eichen Gitter wie Amylose. Das Gel besteht aus bmikroskopischen kristallinen Bereichen, die nur eile der Makromolekeln umfassen. Beim Zusatz n Lösungsmitteln gehen die kleineren Bereiche Lösung, niedriger molekulare Anteile können sgewaschen werden. Bei Erhöhung der Tempeturen folgen die größeren Bereiche, bis bei 90° C alles gelöst ist.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Nehse, U.-Westercelle, **Wasserflutung als seındäre Gewinnungsmaßnahme.** (Erdöl und Kohle 301, 1948).

Von wesentlichem Einfluß für den Erfolg des Tasserflutens ist die Durchlässigkeit der Sande r eine Flüssigkeit, vor allem die Durchlässigkeit r den praktisch fast immer vorliegenden Fall, ß die Sande bereits mit einer zweiten Flüssigit vorbenetzt und die Poren teilweise besetzt id. Diese „effektive Durchlässigkeit" hängt ihrerits wieder wesentlich außer von Druck- und engenverhältnis von der gegenseitigen Beeinssung der beiden Flüssigkeiten an der Mineralerfläche und in den Kapillarräumen der Sande ab.

W. Trautvetter (Troisdorf)

l) Brauerei und Gärung

van Gastell, L. A. u. H. van Veldhuizenotterdam, **Filtermasse und Bierfiltration.** Brauerei anjeboom Rotterdam (Congrés international des dustries de fermentations Gent. Conférences et mmunications, **1947,** 145—163).

Es wird der bemerkenswerte Versuch unternmmen, die Filtermasse und die Bierfiltration wohl im Laboratorium als auch in der Praxis ner exakten Kontrolle zu unterziehen, womit ne Zweifel ein Mangel der technischen Bebskontrolle beseitigt und interessante Einicke in das Filtrationsproblem gewonnen wurn.

Den quantitativen Messungen wurde das Getz von Dupois-d'Arcy zugrundegelegt, nach elchem folgendes gilt:

$$D = \frac{V \cdot h \cdot \eta}{t \cdot O \cdot \Delta p}$$

orin D die sogenannte Permeabilitätskonstante, das Volumen, welches das Filtermedium in t kunden durchfließt, O der mittlere Querschnitt cm² senkrecht zur Durchflußrichtung, Δp die ruckdifferenz in Dyn/cm, h die Dicke der Filterchen und η die Viskosität der Flüssigkeit beuten. Die Durchfluß- oder Permeabilitätskonante D hat die Dimension cm². Für die Laboratriumsversuche wurde mit einem Seitz-E.K.ter gearbeitet. Unter genau festgelegten, standrdisierten Bedingungen, die sich besonders auf n Preßdruck, die Trockensubstanz der Filtermasse und die Größe der Filter erstreckten, wurden aus der zu prüfenden Filtermasse Preßkuchen gefertigt, durch welche unter konstantem Druck Wasser von konstanter Temperatur als Vergleichsflüssigkeit gedrückt wurde. Aus filtriertem Volumen und benötigter Zeit läßt sich die Permeabilitätskonstante D berechnen. Folgende Tabelle gibt ein Beispiel der Reproduzierbarkeit der Messungen.

D eines Labor.-Filterkuchens

Filtrate nach Litern	Sekunden für 50 cm²	Temp. °C	Viskosität in Poises	$D \times 10^{-11}$ cm²
1	52.6	17,3	0,01080	127,9
1.5	52.0	17,7	0,01069	128,0
2	52,1	17,7	0,01069	127,9

Die Untersuchungen der Autoren zeigten nun, daß die Größe der Permeabilitätskonstante D völlig von der Beschaffenheit der Filtermasse bedingt wird. Eine 2 Jahre und 9 Monate im Betrieb benützte Filtermasse zeigte im Verlauf dieser Zeit nur geringe Veränderungen des Filterkuchengewichtes, dagegen nahm der Wassergehalt der Masse von 68,5 bis 74,1% zu und der Trockensubstanzgehalt dementsprechend ab. Die Konstante $D.10^{-11}$ nahm von 226 auf 65 ab, wobei der Abfall am Anfang, nachdem die Masse erst einigemal gebraucht worden war, am größten war. In ähnlicher Weise wie im Laboratorium wurde auch die Filterleistung der Masse im praktischen Betrieb mit einem Enzinger Filter in Form der Konstante D ermittelt. Dadurch, daß die Pressung der Masse im Betrieb unter anderen, schwankenden Drücken erfolgt und auch die Menge der Masse in den Kuchen schwankt, hängt im Betrieb die Konstante D nicht wie im Labor., von der Beschaffenheit der Masse, sondern auch von den Herstellungsbedingungen der Filterkuchen ab. Auch die Differenz der Konst. D im Labor. und im Betrieb erklärt sich dadurch. Neue Filtermasse von $D = 250 - 350$ (Labor.) gibt in der Praxis befriedigende Resultate. Ein Absinken von D auf 100—150 im Laufe des Betriebes ermöglicht noch befriedigendes Filtrieren ohne zu hohes Ansteigen des Filterwiderstandes. Unter $D = 70$ wird das Filter unbrauchbar. Filtermasse mit D über 350 hat zu lange Fasern und liefert anfänglich eine sehr instabile Filtration und trübe Biere beim geringsten Druckstoß. Bei D unter 70 wird die Masse inhomogen und infolge von Faltungen der Fasern werden die Poren sehr eng. Zugleich aber verursacht die Bildung von Blasen das Auftreten extrem weiter Poren, durch welche das Bier unfiltriert hindurchfließt. Zusatz von Asbest bis zur Menge von 1% erniedrigt den D-Wert, höhere Asbestgaben sind ohne Einfluß.

Hefezellen vermögen Filter mit $D = 700$ (Praxis) nicht zu passieren. Bei $D = 300$ passieren Bakterien, besonders wenn Druckstöße auftreten. Sehr kleine Stäbchen und Mikrokokken passierten in Versuchsfiltrationen ungehindert die Filter. Wenn in der Praxis die Verhältnisse günstiger liegen, so liegt dies daran, daß abfiltrierte Hefezellen und Proteinpartikeln die Filterkuchen dichten.

Weitere Versuche mit Gelatine-Tannintrübungen von p_H 4,3 zeigten den verhängnisvollen Einfluß von Druckstößen, in deren Folge das Filter trüb läuft und längere Zeit braucht, bis das Übel wieder sich behebt, obwohl die Permeabilität sich selbst nicht ändert.

Was den Mechanismus der Filterwirkung anbelangt, so kommen die Verfasser auf Grund von Experimenten zur Auffassung, daß die Adsorptionswirkung eine untergeordnete, die Siebwirkung die Hauptrolle spielt. Zur Begründung dieser Ansicht trugen Proteinbestimmungen bei, welche ergaben, daß durch die Filterschicht hindurch der Proteingehalt sehr rasch abnimmt und sich so in den ersten 10 mm des Filterkuchens stark angereichert vorfindet, und auch hier wieder die ersten Millimeter den höchsten Proteingehalt besitzen, so daß man eine mechanische Siebwirkung der obersten Filterschicht anzunehmen geneigt ist.

H. Lüers (Rottach-Egern)

m) Nahrungsmittelchemie

Diemair, W.-Frankfurt a.M. und H. Neu, **Zur Kenntnis der Adsorption von Aminosäuren.** (Z. analyt. Chem. **128**, 566, 1948).

Die Untersuchungen gehen von der Feststellung aus, daß nach neueren Erkenntnissen der Wert eines Eiweißträgers weniger vom Gehalt an Rohprotein abhängt, als von der Menge und Art der Aminosäuren. Dazu kommt die Notwendigkeit, die vorhandenen Rohstoffe soweit als möglich auszunutzen, wobei die Auswahl nach den vorstehenden Gesichtspunkten getroffen werden soll.

Seither wurden diesbezügliche Untersuchungen fast immer nur nach der Methode von van Slyke angestellt. Bei hydrolysierten Eiweißlösungen stieß aber die chromatographische Adsorption, wie sie bei reinen Aminosäuregemischen schon mit Erfolg angewandt worden war, auf Schwierigkeiten.

Um zunächst den Ablauf der Hydrolyse selbst zu charakterisieren, wurden Rapspreßkuchen, Bucheckernschrot, Maisschrot, Molkeneiweiß und Sojaflocken in Zeitabständen untersucht. Die Kurven zeigen bei fast allen Eiweißträgern ein Maximum des Aminostickstoffes nach 6 bis 8 Stunden, der Ammoniakstickstoff steigt mit der Dauer der Hydrolyse an.

Für die weiteren Untersuchungen werden die Hydrolysenprodukte nach zehnstündiger Hydrolysierung ermittelt.

Die Verfahren zur adsorptiven Trennung reiner Aminosäuregemische ließen sich bei biologischen Lösungen nicht anwenden. Um dies zu ermöglichen, wurden die Hydrolysate über mit H_2S aktivierter Aktivkohle gereinigt und getrennt. Um die einzelnen Aminosäuren zu bestimmen, wird das Hydrolysat bei entsprechender Verdünnung auf einen Säuregehalt von 2n HCl eingestellt. Durch Behandlung mit 2n HCl (—5° bis 0° C), mit 23° C warmer Salzsäure, heißem Wasser, Azeton-Wasser und Wasser-Azeton-Ammoniak werden verschiedene Fraktionen erzielt, die im Vakuum zur Syrupdicke eingedampft werden. Die sauren Aminosäuren lassen sich durch Adsorption an Aluminiumoxyd (Brockmann) abtrennen, die basischen werden durch Floridin XXF/„extra" und Filtrol-Neutrol adsorbiert.

Nach diesen Methoden werden die Aminosäuren des Caseins (Merck) untersucht. Wie aus den Tabellen hervorgeht, stimmt bei den sauren und basischen Aminosäuren die Summe des Aminostickstoffgehalts der einzelnen Filtrate und Eluate mit dem Gesamt-Aminostickstoffgehalt der einzelnen Fraktionen gut überein. Beim Vergleich mit Werten in der Literatur zeigt sich, daß diese größeren Schwankungen unterworfen sind, die ihre Ursache im Casein selbst haben werden.

Zum Vergleich der vorstehend aufgezeigten Methode wurden die Aminosäuren des Molkeneiweißes auch nach der von van Slyke festgestellt. Es folgt des weiteren eine eingehendere schematische Darstellung des Auftrennungsvorganges bei Rapseiweiß. Ergänzend wird eine photometrische Bestimmungsmethode des Tryptophans in Eiweißstoffen angegeben. Das Tryptophan wird bei der Hydrolyse zerstört, es läßt sich im Ausgangsmaterial durch die Xanthoproteinreaktion bestimmen.

Da schwefelhaltige Aminosäuren physiologisch von großer Bedeutung sind, wird versucht, durch Feststellung des organisch gebundenen Schwefels einen ungefähren Anhalt über den Cystingehalt zu bekommen. Von dem Gesamtschwefelgehalt ist dabei der Sulfatschwefelgehalt in Abzug zu bringen.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen beim Vergleich Casein-Molken-Eiweiß einen um die Hälfte geringeren Gehalt an sauren Aminosäuren und wenig mehr als die Hälfte an Histidin für Molkeneiweiß. Raps und Bucheckern fallen gegenüber Casein stark ab und kommen bei der Untersuchung der Nährhefe am nächsten. Maisschrot enthält nur wenig wertvolle biologische Aminosäuren.

Kleinsteuber (Heilbronn)

Roine, P.-Helsinki, **Einfluß des Oxydations-Reduktions-Potentials auf die Stabilität der Ascorbinsäure in Milch und in gegorener Milch.** (Acta chem. scand. **2**, 97, 1948).

Ascorbinsäure ist in Milch und in gegorener Milch bei Gegenwart von Lactobacillus acidophilus oder Streptococcus lactis, deren Wachstum das Oxydations-Reduktionspotential herabdrückt, zwischen p_H 4 und 7 beständig. Im sterilen Medium mit seinem hohen Potential wird Ascorbinsäure rasch zerstört. Zu gegorener Milch zugesetzte Dehydroascorbinsäure wird größtenteils zu Ascorbinsäure reduziert. Es ist wahrscheinlich, daß ähnliche Verhältnisse auch für andere Nahrungsmittel gelten.

E. Gruner (Clausthal)

q) Kunststoffe

Anonym, **Imprägnierung baumwollgefüllter Phenolharze.** (Modern Plastics **1948**, 151).

Die Untersuchung der verschiedenen Harze ergab, daß die Zufügung anorganischer Salze die Feuergefährlichkeit in jedem Falle herabsetzt. Die mechanischen und elektrischen Eigenschaften leiden in jedem Falle stärker darunter, als der Gewinn an Feuerfestigkeit wert ist. Dies ist vor allem im feuchten Zustande der Fall, während sich die Eigenschaften der trockenen Substanzen wenig verändern. Es wird vorgeschlagen, daß in allen Fällen, wo es auf die Güte und nicht auf die Kosten des Materials ankommt, die Baumwolle durch Glasfaser oder Asbest ersetzt werden soll. Im anderen Fall ist ein Zusatz von Borsäure zur Harzmischung zu empfehlen.

Von den untersuchten Proben werden die folgenden Daten gegeben: Entzündungszeit, Brenndauer, Nachglühen, Wasseradsorption, Verlustwinkel, DK, Festigkeit, Kerbschlagzähigkeit und Biegefestigkeit.

Orthmann (Berlin)

Hipp, N. J., M. L. Groves u. A., **Direktes Verpressen von Casein- und Carbamidocaseinharzpulvern.** (Modern Plastics **1948**, 205).

Mit Formaldehyd vorgehärtetes Casein und Carbamidocaseinharzpulver können zu einfachen Gegenständen ausreichender Festigkeit verpreßt

verden. Die Stücke bleiben unter normalen atmosphärischen Bedingungen maßrecht, wenn man dem Harzpulver einen organischen Weichmacher einfügt, und es einen 10 proz. Feuchtigkeitsgehalt hat.

Carbamidocasein hat eine bessere Feuchtigkeitsaufnahme bei gleichbleibender Haftfähigkeit.

Um die Substanz auf ihre Festigkeit zu prüfen, wird eine zweckmäßige Form des Probestabes mit zugehöriger Einspannvorrichtung entwickelt. In zahlreichen Tabellen wird Zahlenmaterial über die Änderung der Festigkeit mit dem Wassergehalt, den Einfluß des Vorhärtens auf die Biegefestigkeit und die Wasseradsorptionsfähigkeit von 3 verschiedenen Harzen zusammengestellt und zum Schluß ein Rezept zur einfachsten Selbstherstellung des Harzes angegeben. 32 Literaturstellen.

Orthmann (Berlin)

Telfair, D., C.R. Adams und H.W. Mohrmann, **Kriechen und Ermüdungserscheinungen bei langandauernder Festigkeits- und Biegefestigkeitsbeanspruchung.** (Modern Plastics **1948**, 151).

Die Kriech- und Biegefestigkeitswerte von mit Zellulose und Asbest gefülltem Phenol- und Melaminharz zeigen, daß sie sich ähnlich verhalten; ihre Dehnung bei 500- und 1000-stündiger Beanspruchung ist von der gleichen Größe. Die Langzeitfestigkeit von mit Zellulose-gefülltem Melamin ist besser als die Sägemehl-gefüllten Phenolharzes, wenn sie beträgt 67% der kurzzeitigen Beanspruchung gegenüber nur 36% des Phenolharzes.

Im Bezug auf die Biegefestigkeit ist holzmehlgefülltes Phenolharz dem Melamin etwas überlegen.

In den Tabellen ist zusammengestellt: die Preßbedingungen für die 6 untersuchten Harze, die Langzeitfestigkeit bei 25° C und 50% relativer Feuchtigkeit, Kriechen asbestgefüllten Melamins, zellulosegefüllten Melamins. Kriechlänge verschiedener Harze bei 1000-stündiger Belastung, Festigkeit und Kriechen und Erholung von zellulose- und asbestgefülltem Melamin.

Orthmann (Berlin)

Witt, R.J., J.J. Chapman u. B.L. Raskin, **Bestimmung des Oberflächen- und Volumenwiderstandes von Kunstharzen.** (Modern Plastics **1948**, 91).

Es wurde eine 3-Elektroden Prüfanlage zur Bestimmung des Gleichstromoberflächen- und Volumenwiderstandes entwickelt, mit deren Hilfe man sich in Hohlräumen befindliche Proben messen kann, und die vor allem zur Massenherstellung für die Technik geeignet ist. Die Anwendung und Vorteile gegenüber den üblichen Verfahren wird an Hand einiger Messungen beschrieben.

Orthmann (Berlin)

Köster, E., **Zur Frage des Färbens von Polyäthanseide (Perlon U).** (Text. Prax. **4**, 353, 1949).

Die durch Additionspolymerisation aus Diisocyanaten und Glykolen hervorgehende Polyurethanseide ist wegen des Fehlens freier endständiger Aminogruppen, der Unfähigkeit Säure zu binden und der besonders großen Hydrophobie im allgemeinen schwerer als Nylon und Perlon anfärbbar, jedoch lassen sich dispergierte unlösliche Farbstoffe von der Art der spezifischen Azetatseidenfarbstoffe, z.B. Celliton- und Cellitonechtfarbstoffe, mit gutem Erfolg benutzen, wenn auch die Lichtechtheit der Färbungen teilweise etwas geringer als auf Azetatseide ist. Auch auf der Faser diazotierbare und zu Farbstoffen entwickelbare Amine lassen sich nach den für Azetatseide bekannten Verfahren verwenden, jedoch sind erhöhte Mengen Nitrit und Salzsäure erforderlich und eine Entwicklungsdauer von $^3/_4$ bis 1 Stunde bei 60° C. Auch eine größere Anzahl saurer Wollfarbstoffe ist unter der Voraussetzung brauchbar, daß stärker saure Bäder verwendet werden (25 bis 50 cm³ konz. Salzsäure oder 10 bis 20 cm³ konz. Schwefelsäure pro Liter). Faserschädigungen wurden hierbei nicht beobachtet. Auch für Chrom-Nachbehandlung geeignete Wollfarbstoffe sind in bestimmten Fällen brauchbar.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Gaver, G., **Moosgummi auf Basis von Polyvinylchlorid.** (Rev. gén. Caoutchouc **26**, 279, 1949).

Mit Hilfe plastifizierter oder nicht plastifizierter Polyvinylchloridharze und ihrer Kopolymeren (z.B. der Gobinyle der Cie. de St. Gobain) gelangt man zu neuen Materialien von Zell- oder Schwammstruktur, die sich durch geringe Dichte, gutes Isolierungsvermögen und chem. Widerstandsfähigkeit auszeichnen. Als Treibmittel wurden neben dem altbekannten Natriumkarbonat Chemikalien verwendet, die bei ihrem Schmelzpunkt unter N-Abgabe zerfallen, z.B. das deutsche Porophor N (Azoisobutyronitril, F.P. 102—3°), und das Porophor 254 (Azodihexahydrobenzonitril F.P. 105°), bei deren Verarbeitung mit dem Thermoplast aber Drucke von 300 kg/cm² angewendet werden müssen, und deren Zersetzungsprodukte giftig sind. Das bei 150° schmelzende Porogène 47 zeigt diese Nachteile nicht. Es werden Vorschriften gegeben, nach denen man bei diskontinuierlicher Arbeitsweise zu geformten Blöcken, bei kontinuierlicher Arbeit auf dem Walzwerk zu Platten mit blasiger Struktur gelangt.

K. Steiner (Dachau)

Findley, W.N., C.H. Adams u. W.J. Worley-Urbana, Ill., **Einfluß der Temperatur auf das Kriechverhalten zweier Schichtpreßstoffe.** (Modern Plastics **26**, 99 [10] 1949).

An einem Leinen-Phenolformaldehydharz-Schichtpreßstoff (Preßdruck ca. 12 Atü) und einem Kunstseide-Phenolharz-Schichtpreßstoff (Preßdruck ca. 76 Atü) wird das Kriechverhalten bei Zugbeanspruchung in Schichtrichtung unter Konstanthaltung von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit in Abhängigkeit von Zugbelastung und Temperatur gemessen. Der Leinen-Schichtstoff besitzt etwa die halbe Zugbeanspruchbarkeit wie der Seiden-Schichtstoff. Die Kriechgeschwindigkeit sowie deren Zunahme mit der Temperatur sind bei ersterem wesentlich größer. Die von Kanter, Kauzmann und Dushman aus der Reaktionskinetik für Probleme des Kriechens von Metallen abgeleiteten Formeln lassen sich nur auf das Verhalten des Leinen-Schichtstoffes anwenden. Die errechneten Werte für die Aktivierungsenergie und -entropie stimmen mit den bei Metallen gefundenen Werten überein.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Schulz, G. und K. Mehnert-Frankfurt/M.-Höchst, **Kältefestigkeit von Kunststoffen.** (Kunststoffe **39**, 157, 1949).

Es wird eine einfache Methode zur Messung der Kältebruchtemperaturen von Kunststoffen beschrieben, die n. A. der Verff. geeignet ist, das dringende Bedürfnis nach einer Normung der Kältefestigkeitsprüfung zu befriedigen. Die Methode beruht auf einer einmaligen Knickbeanspruchung einer Filmschlaufe, die durch einen entsprechend gekühlten Luftstrom auf die gewünschte Temperatur gebracht wird.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Spencer, R.S.-Midland, Mich., **Volumen-Temperatur-Zeit-Beziehungen bei Polystyrol.** (J. Colloid Sci. 4, 229, 1949).

Es wird eine mathematische Lösung der Diff.-Gl. angegeben, die den Zusammenhang zwischen spez. Volumen, Temperatur und Zeit beim Erwärmen oder Abkühlen eines makromolekularen Stoffes beschreibt. Die Anwendung dieser Gl. auf das Verhalten eines Polystyrols ($\bar{M} = 360000$) 1. bei konstanter Abkühlung (Erwärmung) des abgeschreckten sowie des im Gleichgewicht befindlichen Materials, 2. bei stufenweiser Abkühlung und 3. bei mit der Zeit exponentiell verlaufender Abkühlung, liefert ziemlich gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Das zur Begrenzung der Schrumpfung bei Zimmertemperatur von gepreßtem Material anzuwendende Temper-Programm (Temperatur, Zeit, Abkühlgeschwindigkeit) kann berechnet werden. W. Trautvetter (Troisdorf)

Dienes, G. J.-Boundbrook, N. J., **Fließ-Eigenschaften von Phenolharzen.** (J. Colloid Sci. 4, 257, 1949).

Phenolformaldehydharze vom Novolack-Typ verhalten sich wie Newtonsche Flüssigkeiten hoher Viskosität, wie Messungen mit einem Parallel-Platten-Plastometer (niedere Schergeschwindigkeit) und einem Durchflußplastometer (Durchpressen der Masse durch eine Düse, hohe Schergeschwindigkeit) ergeben. Die Viskosität hängt stark vom Feuchtigkeitsgehalt des Harzes ab und ist stark temperaturabhängig. Die Aktivierungsenergie für das Fließen wird zu 50—70 Kcal/Mol berechnet.
W. Trautvetter (Troisdorf)

Gupta, A. K.-Manchester, **Die explosible Poly-Kondensation von Aethylenoxyd.** (J. Soc. chem. Ind. 68, 179, 1949).

Anläßlich einiger Explosionen von in geschlossenen Behältern aufbewahrtem monomeren Aethylenoxyd untersucht Verf. die Bedingungen, die zu einer plötzlichen Polymerisation führen, und stellt die Vorsichtsmaßregeln fest, um eine solche zu verhüten. An Hand von Modellversuchen sowie theoretischen Betrachtungen wird gezeigt, daß geringe Mengen von Alkali oder Säure in Gegenwart von Wasser die exotherme Polykondensation auslöst, deren Aktivierungsenergie 18 kcal beträgt. Abwesenheit von diesen Verunreinigungen, sowie Lagerung bei erniedrigter Temperatur oder in offenen mit Rückflußkühlern versehenen Behältern werden als zweckmäßig erkannt.
K. Hoffmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Alfrey, T. jr., N. Wiederhorn, R. Stein und A. Tobolsky-Brooklyn, **Studien an plastiziertem Polyvinylchlorid.** (J. Colloid Sci. 4, 211, 1949).

Dilatometrische Messungen von Material mit verschiedenen Weichmachern und Weichmachergehalten, das in bestimmter Weise Temperaturänderungen ausgesetzt wird, sowie in Verbindung mit Doppelbrechungsmessungen angestellte Zug- und Entspannungsversuche festigen und vertiefen die bereits auf röntgenographischem Wege gewonnene Kenntnis von der mikrokristallinen Struktur von weichgestelltem PVC. Diese mikrokristalline Struktur ist gleichzeitig die eines dreidimensionalen Netzwerkes, wobei die kristallinen Bereiche (Kristallite) die Rolle der Verknüpfungsstellen der Kettenmoleküle übernehmen. Eine einzelne Kette kann demnach mit verschiedenen Stellen Bestandteil verschiedener Kristallite sein. Die verschiedene Wirkung von Weichmachern auf die mechanischen Eigenschaften der PVC-Mischungen wird als eine spez. Wirkung auf die mikrokristalline Struktur und damit auf die Festigkeit und Häufigkeit der Verknüpfungsstellen gedeutet.
W. Trautvetter (Troisdorf)

Koch, H., A. Löhr und K. Stoekhert-Hannover, **Untersuchungen der Kerbwirkung an weichen Kunststoff-Folien.** (Kunststoffe 39, 9, 1949).

In Fortführung einer früheren Arbeit über die Kerbempfindlichkeit von Kunststoff-Folien (Kunststoffe 37, 79, 1947) wird dieses Problem nunmehr hinsichtlich der Zeitabhängigkeit bei der Spannungs-Dehnungsprüfung und im Hinblick auf die Form der Kerben näher untersucht. Zunächst ergibt sich, daß die für die Festigkeitsberechnungen bei metallischen Werkstoffen grundlegenden Gesetze der Proportionalität von Spannung und Dehnung im elastischen Bereich (Hookesches Gesetz) und der Superposition für weiche Kunststoffe nicht gelten. Diese Stoffe zeigen ein grundsätzlich anderes Verhalten, das durch einfache Gesetzmäßigkeiten nicht beschrieben werden kann. Durch Versuche mit jeweils verschiedener Belastungsdauer bis zum Bruch wird die Ansicht W. Buchmanns, daß die Abnahme der Festigkeit mit der Zeit in Form einer Exponentialfunktion für alle Kunststoffe gilt (Z. VDI 84, 425, 1940), bestätigt. Grundsätzlich ist schon die geringste Kerbung Anlaß zu einem merklichen Festigkeitsabfall (insbesondere bei schnittartigen Kerben). Bis zu einer Gesamtschnittiefe von etwa 20% der Probenbreite zeigt sich ein ziemlich steiler Anstieg der Kerbwirkung; im Bereich von 20 bis 60% erfolgt ein geringeres Anwachsen; hingegen oberhalb 60% Gesamtschnittiefe ist wieder ein starkes Absinken der Festigkeit des tragenden mittleren Teiles der Folie festzustellen. Bei Weichfolien wird die Zeitgrenze im Gegensatz zu anderen Folien und zu Metall zu wesentlich kürzeren Zeiten verschoben; dies ist darauf zurückzuführen, daß der die plastische Verformung bewirkende Platzwechsel der Moleküle durch die Wirkung der Weichmacher stark erleichtert wird. Weichfolien sind also gegenüber harten Einstellungen des gleichen Kunststoffes auch bei kurzzeitiger Belastung sehr kerbempfindlich. Bei Rundkerben wird festgestellt, daß die relativ größte Wirkung bei kleinstem Kerbradius, und zwar für alle Tiefen, auftritt, während der geringste Festigkeitsabfall beim größten untersuchten Radius (20 mm) gefunden wird. Zusammenfassend wird gefolgert, daß der Verformungsmechanismus von weichen Kunststoffen grundsätzlich anderer Natur als der von Metallen ist. Jede Verformung des Kunststoffes besteht aus einem elastischen, intermolekularen und einem plastisch zwischenmolekularen Anteil, die sich überlagern. Die Kenntnis dieser Eigenarten ist für die richtige Beurteilung der Kerbempfindlichkeit theoretisch und praktisch gleich wichtig.
W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Soeben erschien:

Praktikum
als Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidchemie

Von **Dozent Dr. Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb. 1950 – Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

Für ein erfolgreiches chemisches Arbeiten ist die Kenntnis kolloidchemischer Methoden notwendig. Da dem Studierenden im allgemeinen wenig Zeit für das Praktikum zur Verfügung steht, wird er dieses auf sorgfältige Stoffauswahl Wert legende Buch gern zur Hand nehmen. Trotzdem ist das gesamte Gebiet so umfangreich, daß dem Experimentierenden die Auswahl der Versuche überlassen bleibt. Jeder Abschnitt beginnt mit einer kurzen Abgrenzung und Erläuterung und, soweit möglich, mit einem theoretischen Überblick. Zahlreiche Hinweise auf in Entwicklung befindliche Gebiete sollen den Fortgeschrittenen über das Schulmäßige hinaus zu eigener Forschungsarbeit anregen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die 1868 erstmalig erschienenen

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

werden seit 1948 fortgesetzt durch die Zeitschrift

CHEMISCHE BERICHTE

Herausgeber: Prof. Dr. Clemens Schöpf

Sechs Hefte im Jahr. Jahresbezugspreis DM 45,—. Vom 84. Jahrgang (1951) ab werden jährlich 8 Hefte erscheinen.

Die „Chemischen Berichte" bringen in Fortführung der Tradition der bis 1944 erschienenen „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" Originalabhandlungen aus allen Gebieten der Chemie.

VERLAG CHEMIE, GMBH. WEINHEIM/BERGSTRASSE

Soeben erschien:

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der pH-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur pH-Bestimmung, pH-Titration und als Bezugselektrode bei pH-Untersuchungen

Dieses **erste deutschsprachige Werk über die Glaselektrode,** das in ständiger Berührung mit der Praxis entstand, berichtet von der erfolgreichen Entwicklung, die die Glaselektrode in den letzten 25 Jahren genommen hat und die dazu beigetragen hat, daß sich die potentiometrische pH-Messung als eine der häufigst angewendeten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden durchgesetzt hat. – Nach grundsätzlichen Betrachtungen über die pH-Definition und die Methodik der elektrometrischen pH-Messung im Lichte der modernen Flüssigkeitstheorie (Teil I) halten sich die Ausführungen über die Glaselektrode an die bewährte Dreiteilung des Stoffes in Grundlagen, Methoden (Teil II) und Anwendungen (Teil III). Teil II läßt eine lose Unterteilung in die mit der Glaselektrode zusammenhängenden chemischen und in physikalisch-meßtechnischen Probleme erkennen. In Teil III werden die präparativen, analytischen, physikalisch-chemischen, kolloidchemischen u. technisch-chemischen Anwendungen besprochen und die Möglichkeiten zur Verwendung der Glaselektrode in der Pharmazie, Biologie, Bakteriologie, Physiologie und Medizin aufgezeigt. Angeschlossen sind einige für die praktische Arbeit wichtige Tabellen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Gesucht:

Kolloid-Zeitschrift
Bde. 16, 18, 47, 59, 81-83, 85, 86, 88, 91-95

sowie

Kolloid-Beihefte Bd. 7

Angebote sind zu richten an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt · Holzhofallee 25

Führendes Werk der chemischen Großindustrie im Rheinland

sucht einen promovierten

Chemiker

im Alter bis zu 35 Jahren. Es handelt sich um die Entwicklung und ggf. Anwendungstechnik von Kunststoffen. Spezielle technische Erfahrungen werden nicht gefordert, dagegen ist

gründlichste, wissenschaftliche Ausbildg.

Bedingung. Assistenten von Hochschul-Instituten, die sich mit der Chemie makromolekularer Stoffe beschäftigen, erhalten den Vorzug. Es wird bei Bewährung entwicklungsfähige Dauerstellung geboten. Bewerbung mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften und Lichtbild sind zu richten an

ANZEIGENVERWALTUNG DR. K. NIEDERMEYER
Frankfurt a.M.-West 13, Gg.-Speyer-Str. 76 · unt. Nr. **G 404**

Mit der Auslieferung von Band 115 (Tagungsband) der

Kolloid-Zeitschrift

werden nun auch wieder

Einbanddecken

in Ganzleinen mit Prägung für die Bände 114 und 115 (jeweils 2 Bände für einen Einband) hergestellt und sind in Kürze zum Preise von **DM 3,50** lieferbar.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, DARMSTADT, HOLZHOFALLEE 25